



**Sara Cristina Almeida  
Fernandes**

**Ensaio de geopolimerização de caulinos de baixo  
grau**





**Sara Cristina Almeida  
Fernandes**

**Ensaio de geopolimerização de caulinos de baixo  
grau**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.



## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina**  
Professor auxiliar do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor José António Simões Cortez**  
Professor Catedrático Aposentado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

**Prof. Doutor Fernando Joaquim Tavares Rocha**  
Professor catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

A todas a pessoas que de alguma forma estiveram envolvidas e que tornaram possível o presente trabalho.

O meu muito obrigada em especial:

À minha família pelo apoio incondicional neste percurso académico.

Aos meus amigos e colegas pelo apoio, risos e brincadeiras.

À Cristiana pela companhia e apoio durante a elaboração desta dissertação.

Ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Rocha, por todo o apoio prestado.





## **palavras-chave**

Geopolímero; Geopolimerização; Caulino; Metacaulino;

## **resumo**

O rápido desenvolvimento tecnológico, associado à crescente evolução mundial leva à grande produção de cimentos Portland, ligante este que é o mais utilizado na construção civil, e que a sua produção equivale a 8% das emissões globais de CO<sub>2</sub> em 2015. De forma a encontrar substitutos para estes ligantes os geopolímeros têm sido largamente estudados, pois apresentam uma menor pegada ambiental, bem como melhores propriedades. A presente dissertação tem então como objetivo verificar se o processo de geopolimerização beneficia do uso de caulinos de baixo grau como precursor, pois este por não apresentar as características desejáveis pelo mercado, tem menor preço, chegando mesmo a ser rejeitado. Uma vez que este tipo de material apresenta características que podem ser benéficas na geopolimerização estes podem encontrar nos geopolímeros uma possível aplicação.

Foram então utilizados dois caulinos de baixo grau, com e sem tratamento térmico, na formulação dos diferentes geopolímeros. Os diferentes provetes foram depois submetidos a ensaios de compressão e absorção de água aos 7, 14 e 28 dias de cura.

Os resultados obtidos permitiram concluir que este tipo de caulinos, evidenciam ganhos de resistência, tendo em consideração formulações semelhantes existentes publicadas na literatura, evidenciando assim que uma maior desorganização estrutural dos caulinos beneficia o processo de dissolução e obtenção do gel polimérico.



**keywords**

Geopolymer; Geopolymerization; Kaolin; Metakaolin;

**abstract**

Rapid technological development, coupled with increasing worldwide evolution, leads to the large production of Portland cements, the most commonly used binder in construction, and its production equals 8% of global CO<sub>2</sub> emissions by 2015. To find substitutes for these binders the geopolymers have been widely studied, since they present a smaller environmental footprint, as well as better properties.

The present dissertation aims to verify if the geopolymerization process benefits from the use of low grade kaolin as a precursor, since this material does not present the characteristics desirable by the market, has a lower price, even being rejected. And since this type of material presents characteristics that can be beneficial in the geopolymerization these can find in the geopolymers a possible application.

Two low grade kaolin, with and without heat treatment, were then used in the formulation of different geopolymers. The different specimens were then subjected to compression and water absorption tests at 7, 14 and 28 days of cure.

The results obtained allowed to conclude that this type of kaolin, evidences gains of resistance, considering similar formulations existing in the published literature, thus evidencing that a greater structural disorganization of the kaolin benefits the process of dissolution and obtaining of the polymeric gel.



# Índice

|  |           |
|--|-----------|
| <b>INTRODUÇÃO</b>  | <b>1</b>  |
| <b>CAPÍTULO I – GEOPOLÍMEROS</b>                                     | <b>3</b>  |
| 1. RETROSPETIVA HISTÓRICA  | 3         |
| 2. TERMINOLOGIA  | 7         |
| 3. GENERALIDADES DOS GEOPOLÍMEROS                                    | 8         |
| 4. GEOPOLIMERIZAÇÃO  | 10        |
| 4.1. CAULINO E METACAULINO   | 11        |
| 4.2. MECANISMO DE REAÇÃO   | 13        |
| 4.3. ORDEM DE MISTURA, CURA E RETRAÇÃO                               | 15        |
| 5. PROPRIEDADES DOS GEOPOLÍMEROS                                     | 16        |
| 5.1. DENSIDADE E TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO                         | 16        |
| 5.2. ALTAS TEMPERATURAS E RESISTÊNCIA AO FOGO                        | 17        |
| 5.3. COMPORTAMENTO TÉRMICO E CONTRAÇÃO DURANTE DEHIDROXILAÇÃO.       | 18        |
| 5.4. ABSORÇÃO DE ÁGUA E HUMIDADE                                     | 19        |
| 5.5. ADESÃO A ROCHA NATURAL  | 20        |
| 5.6. RESISTÊNCIA A ÁCIDOS  | 21        |
| 5.6.1. RESISTÊNCIA AO ATAQUE POR SULFATOS E ÁGUA DO MAR              | 24        |
| 5.7. CORROSÃO DO REFORÇO ARMADO                                      | 25        |
| 5.8. REAÇÃO ALCALIS-AGREGADO   | 26        |
| 6. APLICAÇÕES DOS GEOPOLÍMEROS                                       | 27        |
| <b>CAPÍTULO II – TÉCNICAS E MÉTODOS UTILIZADOS</b>                   | <b>31</b> |
| 1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)   | 31        |
| 2. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)                  | 33        |
| 3. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA FRAÇÃO FINA POR GRANULÓMETRO DE RAIOS X | 34        |
| 4. LIMITES DE CONSISTÊNCIA: LIQUIDEZ E PLASTICIDADE                  | 35        |
| 4.1. ÍNDICE DE PLASTICIDADE  | 35        |
| 5. ABRASÃO E ÍNDICE DE ABRASIVIDADE                                  | 36        |
| 6. ABSORÇÃO DE ÁGUA  | 37        |

|  |                  |
|--|------------------|
| <b>7. COMPRESSÃO UNIAXIAL</b>  | <b>37</b>        |
| <b>8. MICROSCÓPIO DE VARRIMENTO ELETRÔNICO (SEM)</b>                       | <b>38</b>        |
| <b><u>CAPÍTULO III – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</u></b>                  | <b><u>41</u></b> |
| <b>1. CAULINOS</b>   | <b>41</b>        |
| 1.1. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO   | 42               |
| 1.2. ANÁLISE MINERALÓGICA  | 45               |
| 1.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA  | 46               |
| 1.4. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA  | 46               |
| 1.5. ABRASÃO E ÍNDICE DE ABRASIVIDADE                                      | 47               |
| 1.6. LIMITES DE CONSISTÊNCIA: LIQUIDEZ E PLASTICIDADE                      | 47               |
| <b>2. HIDRÓXIDO DE SÓDIO</b>   | <b>47</b>        |
| <b>3. SILICATO DE SÓDIO</b>  | <b>48</b>        |
| <b><u>CAPÍTULO IV – DESENVOLVIMENTO DAS FORMULAÇÕES GEOPOLIMÉRICAS</u></b> | <b><u>49</u></b> |
| <b><u>CAPÍTULO V – RESULTADOS</u></b>                                      | <b><u>53</u></b> |
| <b>1. ANÁLISE MINERALÓGICA</b>   | <b>53</b>        |
| <b>2. COMPRESSÃO UNIAXIAL</b>  | <b>54</b>        |
| <b>3. ABSORÇÃO DE ÁGUA</b>   | <b>55</b>        |
| <b>4. SEM</b>  | <b>58</b>        |
| <b><u>CAPÍTULO VI – INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS</u></b>                    | <b><u>61</u></b> |
| <b><u>CONSIDERAÇÕES FINAIS</u></b>   | <b><u>67</u></b> |
| <b>1. CONCLUSÃO</b>  | <b>67</b>        |
| <b>2. TRABALHOS FUTUROS</b>  | <b>67</b>        |
| <b><u>REFERÊNCIAS</u></b>  | <b><u>69</u></b> |
| <b><u>ANEXOS</u></b>   | <b><u>85</u></b> |
| <b>1. FICHAS TÉCNICAS DOS CAULINOS MIB-A E MIB-C</b>                       | <b>85</b>        |

|   |     |
|---|-----|
| 2. DIFRATOGRAMAS – CAULINOS             | 87  |
| 3. DIFRATOGRAMAS – GEOPOLÍMEROS 28 DIAS | 107 |
| 4. DIFRATOGRAMA – SAL                   | 111 |
| 5. ANÁLISE QUÍMICA                      | 112 |
| 6. LIMITES DE CONSISTÊNCIA              | 114 |
| 7. ABSORÇÃO DE ÁGUA                     | 115 |

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Relação cronológica dos acontecimentos relevantes na área dos ligantes obtidos por ativação alcalina (Roy, 1999). ..... 6

Tabela 2 - Perda de água e subsequente reabsorção num composto 35% Na-poli(sialato) e 65% de quartzo (Davidovits, 2015). ..... 20

Tabela 3 - Resultado da análise química das amostras para os principais elementos maiores..... 46

Tabela 4 - Resultados da análise granulométrica, por tamanho das partículas. .... 46

Tabela 5 - Abrasão e índice de abrasividade para os caulinos MIB-A e MIB-C. .... 47

Tabela 6 - Limites de consistência das amostras MIB-A e MIB-C..... 47

Tabela 7 - Óxidos dos precursores e ativadores usados nas formulações e cálculos do rácio Si:Al. .... 49

Tabela 8 - Outros rácios que influenciam a estrutura geopolimérica. .... 61

Tabela 9 - Possíveis aplicações para os geopolímeros formulados, tendo em conta as resistências de compressão obtidas. .... 65

## Índice de Figuras

Figura 1 - Tipos de poli(sialatos) (Davidovits, 2005). ..... 5

Figura 2 - Classificação dos diferentes subconjuntos de AAM, em comparação com o conteúdo químico em Ca e Al dos ligantes OPC e sulfoaluminato de cálcio. O sombreado indica conteúdo alcalino, e quanto mais escuro este for maior serão as concentrações de Na e/ou K..... 7

Figura 3 - Modelo proposto por (Rowles, Hanna, Pike, Smith, & O'Connor, 2007) para a localização do catião  $\text{Na}^+$ ..... 9

|  |    |
|--|----|
| Figura 4 - Classificação dos Filossilicatos (Bailey, 1980) (Rieder, et al., 1998) citado em (Al-Ani & Sarapää, 2008). .....  | 11 |
| Figura 5 - Estrutura da caulinite.....   | 12 |
| Figura 6 - Ilustração do processo de caulinização. ....  | 12 |
| Figura 7 - Esboço esquemático do processo de geopolimerização, segundo (Yao et al., 2009). ....  | 13 |
| Figura 8 - Solubilidade da sílica e do alumínio em função do pH (Mason, 1966)....  | 13 |
| Figura 9 - Esquema de mistura proposto por Palomo & Glasser (1992).....  | 15 |
| Figura 10 - Densidade aparente de diferentes estruturas geopoliméricas (gráfico da esquerda), e temperatura de amolecimento (gráfico da direita), para as estruturas poli(sialato) (PS), poli(sialato-siloxo) (PSS) e poli(sialato-disiloxo) (PSDS) (Davidovits, 1991). ....                               | 16 |
| Figura 11 - Variação da resistência residual á flexão (a) e á compressão (b) de amostras 1h pós tratamento térmico a diferentes temperaturas. (CEM – Pasta de cimento Portland; FAN – Cinza volante ativada alcalinamente com hidróxido de sódio) (Fernández-Jiménez, Palomo, Pastor, & Martín, 2008)..... | 17 |
| Figura 12 – a) Análise térmica diferencial (DTA) do K-poli(sialato-siloxo); b) Análise térmica gravimétrica (TGA) do K-poli(sialate-siloxo) (Davidovits, 1988). ....   | 18 |
| Figura 13 - Análise térmica diferencial do primeiro e segundo aquecimento de um K-poli(sialato-siloxo) (Davidovits, 2015).....   | 19 |
| Figura 14 - Relação entre a absorção de água e o rácio molar $H_2O:Al_2O_3$ (Okada, et al., 2009).....   | 19 |
| Figura 15 - Provete de rocha natural e "rocha" geopolimérica, aos 14 dias (Pinto & Vieira, 2005). ....   | 20 |
| Figura 16 - Dissolução alcalina do feldspato Na (Davidovits, 2015). ....   | 21 |
| Figura 17 - Mecanismo de dissolução em meio ácido para o feldspato potássico, e a equivalente reação para o meio alcalino para um geopolímero (Davidovits, 2015). ....   | 22 |
| Figura 18 - Perda de massa, %, num ambiente ácido (5% da solução) para diferentes materiais ligantes (Davidovits, 1994). ....  | 24 |



|   |    |
|---|----|
| Figura 19 - Evolução da resistência à flexão em função do tempo e solução utilizada. A - água desionizada; B - ácido sulfúrico; C- Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; D - água do mar (Palomo, et al., 1999).<br>.....   | 25 |
| Figura 20 - Teste da reação alcalis-agregado num cimento geopolimérico e num cimento Portland, seguindo a norma ASTM C227. ....   | 27 |
| Figura 21 - Esquema geral de aplicações em função da razão Si:Al (Davidovits, 2015).<br>.....   | 29 |
| Figura 22 - Esquema da difração de raio-X, na condição de Bragg. ....   | 32 |
| Figura 23 - Esquema de um espectrómetro de raios X. ....  | 33 |
| Figura 24 - Representação esquemática do ensaio de compressão uniaxial. ....  | 37 |
| Figura 25 - Esquema dos componentes existentes num SEM. ....  | 38 |
| Figura 26 - Tipo de radiações emitidas por uma amostra, quando submetida a um feixe de eletrões. ....   | 39 |
| Figura 27 - Caulinos MIB-A e MIB-C secos e desagregados, e as suas respetivas calcinações às temperaturas 300°, 500° e 750°. ....   | 41 |
| Figura 28 - Localização da região Entre-Douro-e-Minho e do depósito de Alvarães. ....   | 42 |
| Figura 29 - Depósitos de terraço fluviais da bacia do rio Cávado. Estão representados os perfis dos ciclos de gliptogénese e sedimentação de três locais, bem como um perfil longitudinal da margem direita do rio Cávado entre Amares e Barcelos (Alves & Pereira, 2000). .... | 43 |
| Figura 30 - Excerto da Carta Geológica de Portugal na escala 1/50000 da folha 5-C, Barcelos, com a zona de conceção destacada a vermelho. ....  | 44 |
| Figura 31 - Processo de mistura e moldação da amostra MIB-C. ....   | 50 |
| Figura 32 - Aspeto dos geopolímeros após desmoldados. ....  | 50 |
| Figura 33 - Difractogramas empilhados das formulações aos 28 dias para o precursor MIB-A. K- caulinite; Q – quartzo; F – feldspato; G – goetite; Il – Ilite .....   | 53 |
| Figura 34 - Difractogramas empilhados das formulações aos 28 dias para o precursor MIB-C. K- caulinite; Q – quartzo; F – feldspato; G – goetite; Pl – plagioclase. ....   | 54 |
| Figura 35 - Resultados das compressões uniaxiais das formulações MIB-A's para os 7, 14 e 28 dias. ....  | 55 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 36 - Resultados das compressões uniaxiais das formulações MIB-C's para os 7, 14 e 28 dias. ....                                    | 55 |
| Figura 37 – Sal formado em alguns dos provetes da formulação GeoMIB-C. Provetes antes e após ensaio de absorção de água aos 14 dias. .... | 56 |
| Figura 38 - Absorção de água aos 7 dias após a formulação. ....   | 57 |
| Figura 39 - Absorção de água aos 14 dias após a formulação. ....  | 57 |
| Figura 40 - Absorção de água aos 28 dias após a formulação. ....  | 58 |
| Figura 41 - Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação GeoMIB-A 750. ....   | 59 |
| Figura 42 – Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação GeoMIB-C 300. ....   | 60 |
| Figura 43 – Resultados d compressão obtidos por (Rowles & O'Connor, 2003) para diferentes rácios de Si:Al e Na:Al. ....                   | 63 |
| Figura 44 - Resistências à compressão dos tijolos formulados por Diop, Grutzeck, & Molez, (2011). ....                                    | 63 |

# Introdução

O rápido desenvolvimento tecnológico, associado à crescente evolução mundial levou a elevados consumos dos recursos naturais, muitos deles não renováveis, bem como à grande emissão de gases com efeito de estufa, sendo um deles o dióxido de carbono.

É sabido que a produção de uma tonelada de cimento Portland, o ligante mais utilizado na construção civil, gera 0.55 toneladas de dióxido de carbono, devido à reação de descarbonatação do calcário,  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ , necessária para a formação do clínquer, sendo ainda também emitidas mais 0.4 toneladas de dióxido de carbono devido ao consumo de energia necessária durante o processo de descarbonatação, uma vez que é necessário a obtenção de temperaturas da ordem dos 1450°C (Davidovits, 1991). Em 2015, esta indústria emitiu cerca de 2.8 biliões de toneladas de  $\text{CO}_2$ , o que equivale a 8% das emissões globais referentes a esse ano, uma percentagem maior do que a maioria dos países emite, sendo apenas ultrapassada pela China e Estados Unidos (Timperley, 2018).

Com a crescente preocupação com a melhoria da qualidade do meio ambiente, as indústrias têm vindo a procurar alternativas para diminuir os custos associados aos impactos ambientais, bem como aumentar a credibilidade por parte do consumidor, que cada vez mais se preocupa com a sua pegada ambiental.

Numa tentativa de formular e implementar novos ligantes que substituam o cimento Portland, têm vindo a ser estudados os ligantes ativados alcalinamente, no qual se enquadram os geopolímeros. Estes materiais apresentam, em geral, uma pegada ambiental muito inferior ao cimento Portland, tendo reduções de  $\text{CO}_2$  entre 70-90% (Davidovits, 2015), para além de que é possível produzir geopolímeros com resíduos de outras indústrias, reduzindo assim a necessidade destes resíduos serem depositados em aterros.

Com o objetivo de salvaguardar o meio ambiente, bem como as gerações futuras, a União Europeia tem vindo a aplicar medidas de forma a combater a degradação do ambiente e diminuição dos recursos naturais para resultar, a prazo, numa melhor eficiência dos recursos.

A União Europeia tem então encorajado o aproveitamento integral de cada exploração mineral em atividade, para que não haja desperdício de recursos. Contudo, uma vez que

nem todos os recursos de uma exploração apresentam as mesmas características, nalguns casos a sua exploração integral pode ser problemática do ponto de vista comercial.

### **Objetivo e organização da dissertação**

Esta dissertação, tem como objetivo verificar se o processo de geopolimerização beneficia do uso de um caulino de baixo grau, como substituto de um caulino de boa qualidade, pois um caulino de baixo grau, por não apresentar as características mais desejáveis pelo mercado, tem menor preço, sendo mesmo por vezes rejeitado. Por outro lado, quanto mais afastada estiver a estrutura do material da perfeição estrutural cristalina, maior será a reatividade desse material, ficando mais facilitada a sua transformação/beneficiação para potenciar nova(s) utilidades(s) a este tipo de materiais.

Para uma maior organização e facilidade de consulta esta dissertação tem os seus conteúdos organizados em 6 capítulos, bem como um último capítulo para as considerações finais mais as referências bibliográficas e anexos.

- Capítulo I – Corresponde à introdução do tema geopolímeros, com uma perspetiva dos trabalhos realizados ao longo do seu desenvolvimento, bem como alguma teoria, para enquadramento do tema, propriedades e aplicações.
- Capítulo II – São aqui apresentados as técnicas e métodos utilizados ao longo desta dissertação.
- Capítulo III – Neste capítulo são apresentados e caracterizados os materiais usados na componente prática desta dissertação.
- Capítulo IV – São aqui apresentadas as formulações usadas para o desenvolvimento dos geopolímeros, bem como expostas as condições de secagem e cura.
- Capítulo V – Corresponde aos resultados dos métodos aplicados para a caracterização dos geopolímeros.
- Capítulo VI – São aqui apresentadas as interpretações dos resultados, e expostos possíveis aplicações, tendo em conta os resultados de compressão.

Por último são apresentadas as considerações finais onde se apresentam as conclusões, bem como sugestões de trabalhos futuros.

# Capítulo I – Geopolímeros

## 1. Retrospectiva histórica

O termo “géopolymères” (geopolímero) foi criado em 1978 pelo cientista e engenheiro francês Joseph Davidovits, que na sequência de vários incêndios catastróficos entre os anos 1970 e 1972, em França, decidiu desenvolver uma alternativa resistente ao fogo, para os polímeros orgânicos termorrígidos. Utilizou assim, o termo geopolímero, para nomear uma classe de materiais sólidos sintetizados a partir de um pó aluminossilicatado, com uma solução alcalina (Davidovits, 2015).

Apesar de materiais baseados no seu trabalho inicial nesta área terem encontrado aplicações, a principal utilização dos ligantes geopoliméricos, atualmente, é para o uso de materiais de construção (Provis & Deventer, 2009). Isto deve-se às observações feitas por Wastiels, Wu, Faignet, & Patfoort (1994), onde estes autores confirmam a possibilidade de gerar geopolímeros de alto desempenho, chegando mesmo a registar valores de forças compressivas maiores do que o cimento Portland comum, por meio de ativação alcalina de cinzas volantes, um sub-produto da combustão de carvão nas centrais termoelétricas.

A primeira referência de ligantes obtidos por ativação alcalina é a patente do químico Kühl em 1908, onde este descreve o processo através da qual uma escória básica de alto-forno, composta por cerca de 45% de cal, misturada com um sulfato ou carbonato de sódio e depois misturada com água produz um aglutinante útil de escórias, que de outro modo hidratariam lentamente (Kühl, 1908).

No entanto, a formação deste tipo de material para a aplicação em materiais de construção só foi levada à prática anos mais tarde, através da ativação alcalina de escórias metalúrgicas, com alto teor de cálcio, e hidróxido de sódio. Estes trabalhos foram realizados por Purdon (1940) sendo que segundo o mesmo, este processo é alcançado em dois passos. No primeiro, há a libertação dos aluminossilicatos e do hidróxido de cálcio, e de seguida há a formação de aluminossilicatos hidratados, assim como uma regeneração da solução alcalina. Estes resultados levaram-no a concluir que o hidróxido alcalino atua como catalisador. Este resultado foi depois comprovado através da lixiviação do hidróxido alcalino, na mesma quantidade que foi usada na mistura original, citado em Pacheco-Torgal, Castro-Gomes, & Jalali (2008).

Sabe-se atualmente, que os cimentos antigos, com idades até 9000 anos, encontrados nas antigas civilizações de Jericó, Grécia, Turquia, Síria e Egito, apresentam, apesar da sua idade, um elevado grau de dureza e estabilidade, muito semelhantes à rocha natural, não apresentando grandes sinais de desgaste ou alteração química, e possuem um comportamento mecânico continuado e muito satisfatório (Davidovits & Morris, 1988) citado em (Pinto, 2004). Estudos realizados nestas argamassas mostram a presença de fases cristalinas zeolíticas de analcite, que, devido à sua estabilidade, explica a durabilidade destes cimentos antigos. Os cimentos Portland comuns (OPC), apresentam semelhanças com estes cimentos antigos por ostentarem também aluminossilicatos cálcicos hidratados similares. Contudo, as antigas argamassas apresentam ainda a adição de combinações de fases zeolíticas amorfas e cristalinas, que lhe conferem a durabilidade (Duxson & Van Deventer, 2009).

Foi Glukhovsky (1959), o primeiro autor a estudar os ligantes usados nas antigas construções romanas e egípcias. Com bases nas suas investigações, este desenvolveu um novo tipo de ligante, o qual denominou como “solo-cimento”, sendo a palavra solo usado pela semelhança a uma rocha moída e a palavra cimento devido à sua capacidade ligante. Este foi obtido a partir de um aluminossilicato moído misturado com resíduos industriais ricos em alcális (Pacheco-Torgal, Castro-Gomes, & Jalali, 2008). Dependendo da composição da matéria-prima usada, estes ligantes são divididos em dois grupos: sistemas ligantes alcalinos  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , onde são potencialmente formados minerais zeólitos alcalinos, e sistemas ligantes alcalinos alcali-terrosos  $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , onde são formados por uma mistura de zeólitos alcalinos e alcalino-terrosos, e hidrossilicatos e carbonatos de cálcio (Shi, Roy, & Krivenko, 2003) (( (Krivenko, 1986) (Krivenko, 1994) (Krivenko, 1997) citado em (Roy, 1999)).

Na década de 60, houve escassez de cimento Portland comum (OPC) na antiga União Soviética, tendo assim a equipa de Kiev estado envolvida na construção de vários projetos, usando escórias metalúrgicas ativada por alcalis (Rostovskaya, Illyin, & Blazhis, 2007) citado em (Duxson & Van Deventer, 2009). Durante os anos 1999-2000, um grupo de investigadores ucranianos inspecionaram as várias estruturas construídas usando este tipo de betão, e concluíram que este continua com um ótimo desempenho e excede o desempenho dos betões com cimento Portland usado na mesma área (Shi, Roy, & Krivenko, 2003).

Com a continuação dos trabalhos realizados por Glukhovsky, Rostovskaja, & Rumyna (1980), na ativação de escórias de alto forno, estes identificaram os produtos de hidratação como sendo compostos por hidratos de cálcio e de silicatos de cálcio, bem como aluminossilicato de sódio. Observou também que os minerais argilosos, quando submetidos a uma ativação alcalina, formam silicatos hidratados de alumínio, zeólitos. Em 1981, Glukhovsky classificou os ativadores alcalinos em seis grupos, onde M é o íon alcalino:

- Alcalis cáusticos, MOH;
- Sais ácidos fracos,  $M_2CO_3$ ,  $M_2SO_3$ ,  $M_3PO_4$ , MF;
- Silicatos,  $M_{2,n}SiO_3$ ;
- Aluminatos,  $M_2O.nAl_2O_3$ ;
- Aluminossilicatos,  $M_2O.Al_2O_3(2-6)SiO_2$ ;
- Sais ácidos fortes,  $M_2SO_4$ .

As investigações no campo da ativação alcalina tiveram um aumento exponencial após os resultados da pesquisa do cientista francês Davidovits, como se pode ver na Tabela 1, que apresenta a relação cronológica dos acontecimentos mais relevantes no domínio dos ligantes obtidos por ativação alcalina. Este desenvolveu e patenteou os ligantes obtidos a partir da ativação alcalina do metacaulino, tendo-os nomeado como geopolímeros em 1978. O nome geopolímero é devido, a estes materiais serem considerados polímeros pelo facto de se transformarem, policondensarem, ganharem forma e endurecerem rapidamente a baixa temperatura. São ainda inorgânicos, duros, estáveis a temperaturas até 1250°C e não inflamáveis.

Davidovits sugeriu também para a designação química dos geopolímeros o termo poli(sialatos), em que o sialato é uma abreviatura para o óxido de aluminossilicato. A rede de sialatos é composta por aniões tetraédricos  $[SiO_4]^{4-}$  e  $[AlO_4]^{5-}$  compartilhando os oxigénios dos vértices (Figura 1). Há também a necessidade de estarem presentes na estrutura íões positivos ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$ ) para compensarem o

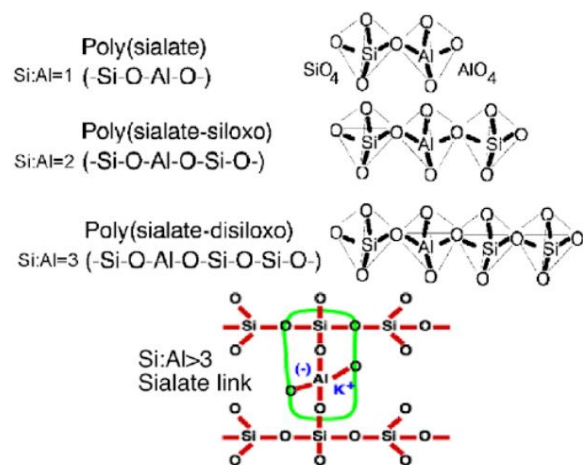
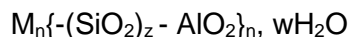


Figura 1 - Tipos de poli(sialatos) (Davidovits, 2005).

défice da carga elétrica do  $\text{Al}^{3+}$  em coordenação tetraédrica (após desidroxilação o alumínio passa de coordenação 6 (octaédrica) para 4 (tetraédrica), a qual é mais instável). Os poli(sialatos) possuem a seguinte fórmula empírica:



Onde M é um catião como o potássio, o sódio ou o cálcio, n é o grau de policondensação e z um número inteiro 1, 2, 3 ou maior que 3, que determinam os diferentes tipos de poli(sialatos) (Figura 1) (Pacheco-Torgal, Castro-Gomes, & Jalali, 2008).

*Tabela 1 - Relação cronológica dos acontecimentos relevantes na área dos ligantes obtidos por ativação alcalina (Roy, 1999).*

| <b>Autor</b>                       | <b>Ano</b> | <b>Descrição</b>  |
|------------------------------------|------------|---|
| Feret                              | 1939       | Cimentos com escórias   |
| Purdon                             | 1940       | Combinações alcalis-escórias  |
| Glukhovsky                         | 1959       | Bases teóricas e desenvolvimento de cimentos alcalinos                        |
| Glukhovsky                         | 1965       | Primeiros cimentos alcalinos  |
| Davidovits                         | 1979       | Termo “Geopolímero”   |
| Malinowski                         | 1979       | Caracterização de aquedutos milenares   |
| Forss                              | 1983       | Cimento tipo F  |
| Langton & Roy                      | 1984       | Caracterização de materiais em edifícios milenares                            |
| Davidovits & Sawyer                | 1985       | Patente do cimento “Pyrament “  |
| Krivenko                           | 1986       | Sistemas $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ |
| Malolepsy & Petri,                 | 1986       | Ativação de escórias sintéticas   |
| Malek, Licastro, Roy & Langton     | 1986       | Cimentos de escórias com resíduos radioativos                                 |
| Davidovits                         | 1987       | Comparação entre betões correntes e betões milenares                          |
| Deja & Malolepsy                   | 1989       | Resistência ao ataque de cloretos   |
| Kaushal, Roy, Licastro & Komarneni | 1989       | Cura adiabática de ligantes alcalinos com resíduos nucleares                  |
| Roy & Langton                      | 1989       | Analogias dos betões milenares  |
| Majumdar, Singh & Edmonds,         | 1989       | Ativação de escórias – $\text{C}_{12}\text{A}_7$                              |
| Talling & Brandstetr               | 1989       | Ativação alcalina de escórias   |
| Wu, Jiang & Roy                    | 1990       | Ativação de cimento de escórias   |
| Roy, Silsbee & Wolfe-Confer        | 1991       | Presa rápida de cimentos ativados alcalinamente                               |
| Roy & Silsbee                      | 1992       | Revisão sobre cimentos ativados alcalinamente                                 |
| Palomo & Glasser                   | 1992       | Metacaulino com CBC   |



|                  |      |   |
|------------------|------|---|
| Roy & Malek      | 1993 | Cimento de escórias                               |
| Glukhovsky       | 1994 | Betões milenares, modernos e futuros              |
| Krivenko         | 1994 | Cimentos alcalinos                                |
| Wang & Scrivener | 1995 | Microestrutura de escórias ativadas alcalinamente |

## 2. Terminologia

Uma das dificuldades na área da ativação alcalina de materiais é a falta de um sistema claro de nomenclatura, para a descrição destes materiais, havendo assim uma infinidade de nomes aplicados para descrever materiais muito parecidos (Duxson et al., 2006). De forma a poder esclarecer estas dúvidas, serão explicados os termos AAM, polímero inorgânico e geopolímeros, estando representado na Figura 2 um esquema simplificativo do enquadramento destes três termos.

AAM, material ativado alcalinamente, é a classificação mais ampla, e abrange qualquer sistema aglutinante devido a uma reação de um sal alcalino (sólido ou em solução) com um pó silicatado (Shi, Roy, & Krivenko, 2003). Este pó pode ser um silicato de cálcio, como é utilizado na ativação alcalina de ligantes convencionais, ou um pó mais rico em aluminossilicatos, como escórias metalúrgicas, pozolanas ou cinzas volantes. Os sais usados podem ser hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos ou óxidos alcalinos, ou seja, essencialmente qualquer substância que aumente o pH da reação da mistura, e acelere a dissolução do precursor sólido (Duxson et al., 2006).

Polímeros inorgânicos são um subconjunto de AAM (Duxson, Provis, Lukey, & van Deventer, 2007), e são definidos pela presença de uma rede de silicatos desordenados como primeira fase de ligação. Isto significa, que estes materiais requerem um maior grau de ligação do silicato, ou uma maior razão de  $(\text{SiO}_2 + \text{AlO}_3) / (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ , do que é observado na formulação química clássica de OPC. A ativação alcalina de escórias de alto forno, misturas escória/cinza volante e

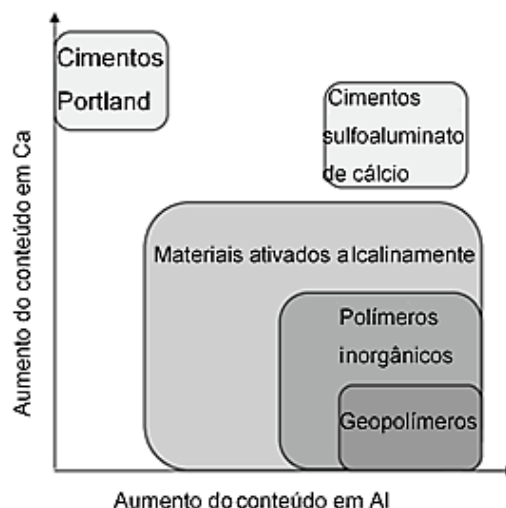


Figura 2 - Classificação dos diferentes subconjuntos de AAM, em comparação com o conteúdo químico em Ca e Al dos ligantes OPC e sulfoaluminato de cálcio. O sombreado indica conteúdo alcalino, e quanto mais escuro este for maior serão as concentrações de Na e/ou K (adaptado de (van Deventer, John L. Provis, P., & Brice, 2010)).

ligantes à base de aluminossilicatos são todos classificados como sendo polímeros inorgânicos, sendo que a ativação de escórias com silicato, hidróxido ou carbonato levará a uma estrutura polimérica inorgânica, mas a ativação com sulfato não (Duxson, et al., 2006).

Geopolímeros são um subconjunto de polímeros inorgânicos (Davidovits, 1991), onde a fase de ligação é quase exclusivamente aluminossilicatada e altamente coordenada (Duxson, Provis, Lukey, Separovic, & van Deventer, 2005); (Rahier, Simons, van Mele, & Biesemans, 1997) citado em (Duxson et al., 2006). Para formar um gel como fase de ligação primária, o teor de cálcio disponível dos componentes reagentes será geralmente baixo, para permitir a formação de uma estrutura de rede pseudo-zeolítica, em vez das cadeias características dos hidratos de silicato de cálcio (Provis, Lukey, & van Deventer, 2005) citado em (Duxson, et al., 2006). O que não significa especificamente, que o conteúdo geral de  $\text{Ca}^+$  do material seja baixo, uma vez que é possível formular misturas com um teor razoavelmente alto de cálcio, mas com baixa disponibilidade, favorecendo assim a formação de geles do tipo geopolímero (Yip, Lukey, Provis, & van Deventer, 2008). O ativador será normalmente um hidróxido ou silicato de metal alcalino (Provis, 2009). As cinzas volantes com baixo teor de cálcio e as argilas calcinadas são os precursores mais prevalentes utilizados na síntese de geopolímeros (Duxson et al., 2007). A ativação alcalina de escórias de alto forno não deve ser descrita como um geopolímero, pois possui uma estrutura em cadeia e não em rede (Duxson et al., 2006).

### **3. Generalidades dos Geopolímeros**

O principal método para sintetizar geopolímeros é a combinação de uma solução alcalina com um pó aluminossilicatado reativo, sendo as três classes de matérias-primas mais comuns utilizadas na geopolimerização as escórias metalúrgicas, argilas calcinadas e cinzas volantes de carvão. Esta combinação resulta na formação de uma fase desordenada de um gel aluminossilicatado alcalino, conhecida como sendo a fase aglutinante do gel geopolimérico. Este gel aglutinante geopolimérico apresenta semelhanças estruturais, numa escala de comprimento atômico a nanométrico, aos materiais zeolíticos (Provis, Lukey, & van Deventer, 2005) citado em (Provis & Deventer, 2009).

O gel apresenta uma disposição em rede tridimensional de tetraedros de alumínio e silício, com carga negativa devido ao  $\text{Al}^{3+}$ , em ligação de coordenação tetraédrica

localizada em um ou mais oxigénios, sendo equilibrada pelos cátions dos metais alcalinos fornecidos pela solução de ativação utilizada. Existem várias tentativas de esboçar diagramas esquemáticos que expressem a estrutura geopolimérica, mas devido à desordem intrínseca dos geopolímeros, e à dificuldade de demonstrar com firmeza a estrutura tridimensional em duas dimensões, torna-se difícil (Provis & Deventer, 2009). Na Figura 3, está apresentado o modelo proposto por (Rowles, Hanna, Pike, Smith, & O'Connor, 2007) para polímeros inorgânicos aluminossilicatados, ativados com NaOH.

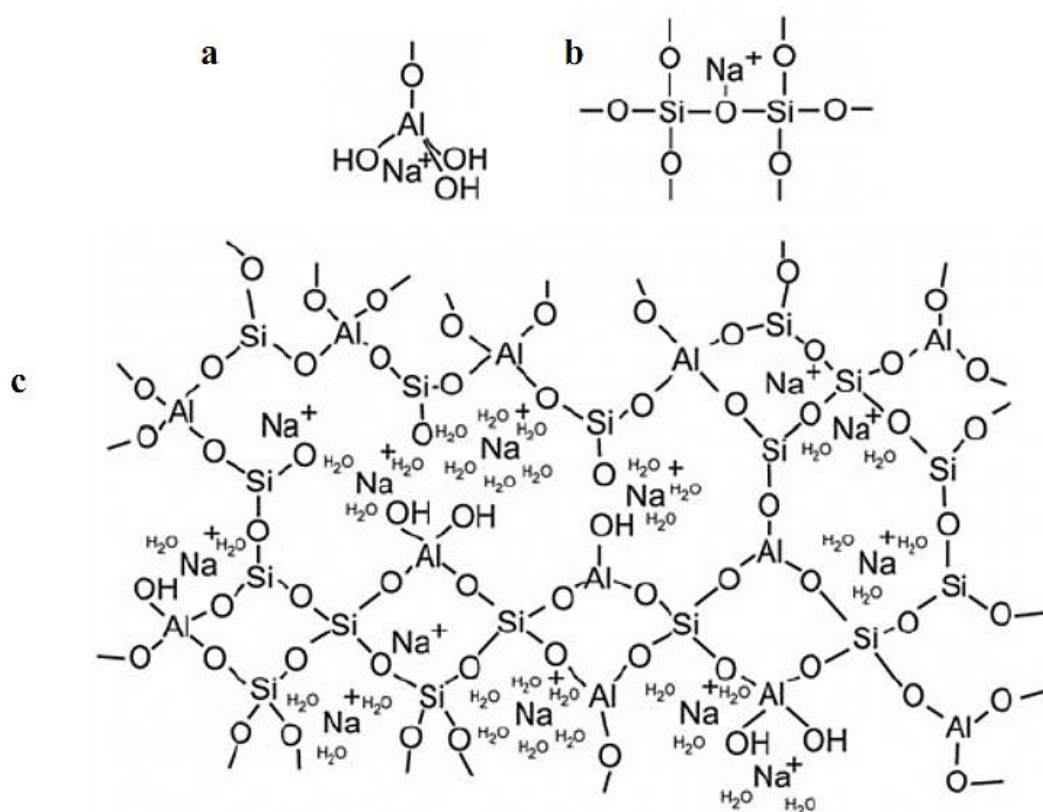


Figura 3 - Modelo proposto por (Rowles, Hanna, Pike, Smith, & O'Connor, 2007) para a localização do cátion  $\text{Na}^+$ .

A disponibilidade do alumínio no processo de geopolimerização controla grande parte das propriedades dos geopolímeros (Fernández-Jiménez, Palomo, Sobrados, & Sanz, 2006) (Weng, Sagoe-Crentsil, Brown, & Song, 2005). A quantidade de alumínio disponível, e a sua taxa de libertação durante a reação, afeta várias propriedades como a resistência, a microestrutura e a resistência a ácidos dos geopolímeros. O processo de formação de um geopolímero é conhecido por ser um procedimento fortemente controlado pela cinética (Provis & van Deventer, 2007), devendo ser compreendido que fatores influenciam a taxa de libertação do alumínio, e quanto deste alumínio se encontra disponível para a formação

dos geopolímeros, para posteriormente poderem ser controlados, para se atingir as características pretendidas (Rees, Provis, Lukey, & van Deventer, 2008). Apesar da disponibilidade de silício ser também um fator a ter em conta, a seu déficit na fonte sólida é mais fácil de remediar, pois pode-se adicionar silicato solúvel à solução de ativação. Assim sendo, ao entender-se a taxa de libertação do precursor usado, é possível prever e controlar as características do geopolímero resultante (Duxson, 2009).

Para além dos componentes sólidos reativos já mencionados, é necessário um ativador químico para iniciar a reação de geopolimerização. Existem diferentes tipos de soluções que podem ser usadas como ativadores, e as suas propriedades químicas e físicas desempenham um papel fundamental na determinação das propriedades dos geopolímeros. Estas, geralmente são hidróxidos e/ou silicatos alcalinos de Li, Na, K, Rb e Cs. Os silicatos e hidróxidos de sódio e potássio, são as soluções ativadoras mais usadas, pois as soluções à base de sódio são as menos dispendiosas, e as soluções à base de potássio as que exibem um comportamento e reologia mais favorável (Provis, 2009)

O uso de hidróxido de sódio na formação de geopolímeros é bem notório por levar à formação de estruturas zeolíticas observáveis (Provis, Lukey, & van Deventer, 2005), especialmente após longos períodos de cura sob condições húmidas ou após um breve período em temperatura elevada. Estes podem ainda apresentar eflorescência, consequência de uma ativação com concentrações muito altas de hidróxido, onde o excesso de álcali reage com o  $\text{CO}_2$ . Este fenómeno nem sempre é prejudicial à integridade da estrutura do material, mas é um aspeto visual indesejável (Provis, 2009).

O hidróxido de potássio também é notório por levar à formação de zeólitos, semelhantes aos formados num geopolímero ativado com NaOH, no entanto a sua cristalização é menos rápida no sistema KOH-metacaulino do que no NaOH-metacaulino (Duxson, Mallicoat, Lukey, Kriven, & van Deventer, 2007) e significativamente suprimida em sistemas de KOH-cinzas volantes em comparação com NaOH-cinzas volantes (Fernández-Jiménez, Palomo, & Criado, 2006). A eflorescência é também um fenómeno a ter em conta nos geopolímeros ativados com KOH, podendo ser um potencial problema (Fernández-Jiménez, Palomo, & Criado, 2006).

#### **4. Geopolimerização**

É sabido que a caulinite é instável sobre condições altamente alcalinas, tendo sido possível sintetizar zeólitos do tipo A, X, e Z, cancrinite, hidrosodalite, faujasite, e vários

outros tipos de zeólitos com caulinite e NaOH (Dudzik & Kowalak, 1974) (Buhl, 1991) (Alberti et. al., 1994) (Gualtieria et. al, 1997) (Zhao et. al, 2004) citado em (Davidovits, 2015)). Para a síntese de zeólitos, a maior parte das experiências foram conduzidas a médias temperaturas (cerca de 220°C) e a altas pressões em autoclaves, sendo a temperatura para o zeólito hidrosodalite mais baixa variando entre 50 a 100°C (Borchert & Keidel, 1949) (Besson, Caillère, & Henin, 1969) citado em (Davidovits, 2015)).

#### 4.1. Caulino e Metacaulino

Os minerais argilosos, pertencentes ao grupo dos filossilicatos, Figura 4, são, como o nome sugere, silicatos dispostos em camadas, normalmente formados como produtos da erosão química de outros silicatos. Estes são distintos pela sua capacidade de conferir plasticidade e absorção de água a materiais argilosos, sendo que estes endurecem, quando são secos ou submetidos a queima. São distintos de outros minerais do grupo dos silicatos devido à sua estrutura lamelar, disposta em camadas compostas por folhas poliméricas tetraédricas de  $\text{SiO}_4$ , ligadas a folhas octaédricas (Al, Mg, Fe) (O, OH)<sub>6</sub>.

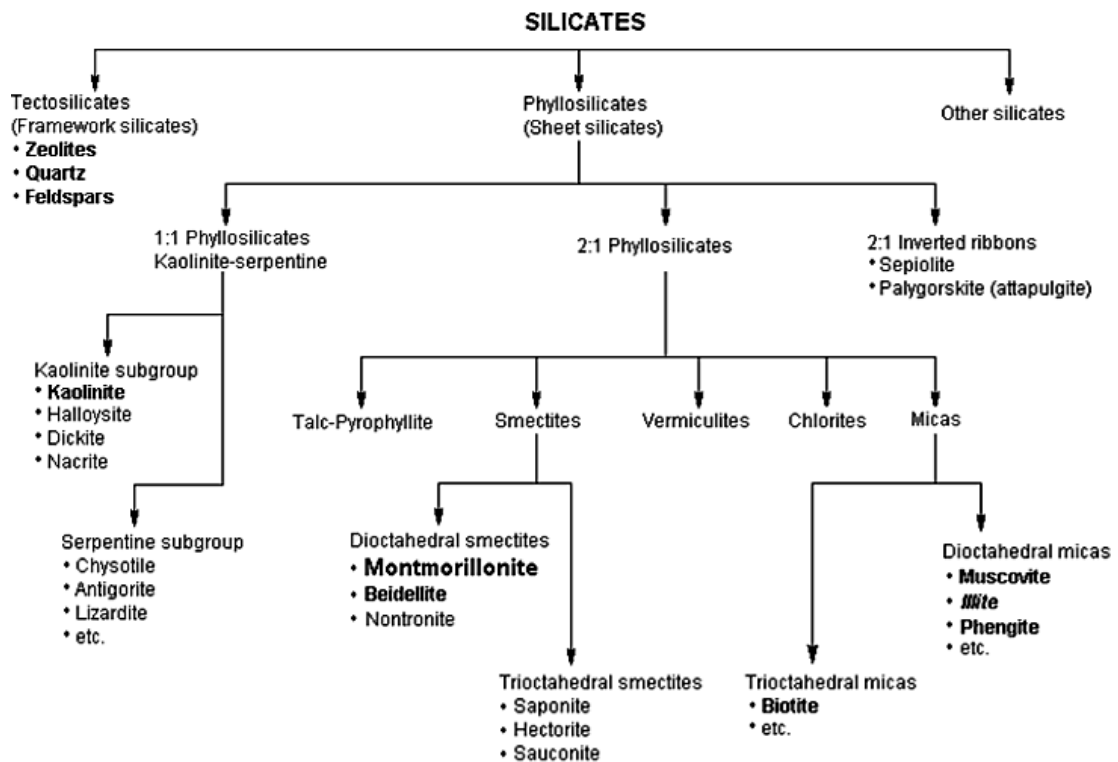


Figura 4 - Classificação dos Filossilicatos (Bailey, 1980) (Rieder, et al., 1998) citado em (Al-Ani & Sarapää, 2008).

O grupo da caulinite, que é composto pelos minerais de caulinite, nacrite, diquite e halloysite, é dos grupos de minerais argilosos mais comuns na natureza. Este grupo tem

uma estrutura lamelar 1:1, onde cada camada consiste numa justaposição de uma lâmina de silício tetraédrica e uma lâmina octaédrica, com 2/3 dos octaédros ocupados por átomos de alumínio, Figura 5. Os minerais caulinite, nacrite e diquite têm a mesma composição química,  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , tendo apenas, como diferença, a forma como as camadas 1:1 são empilhadas. O mineral haloisite, quando na sua forma hidratada, apresenta a fórmula química  $Al_2Si_2O_5(OH)_2 \cdot 2H_2O$  (Al-Ani & Sarapää, 2008).

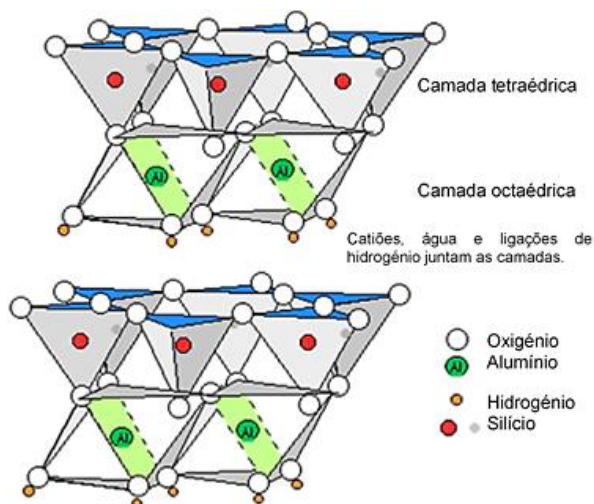


Figura 5 - Estrutura da caulinite.

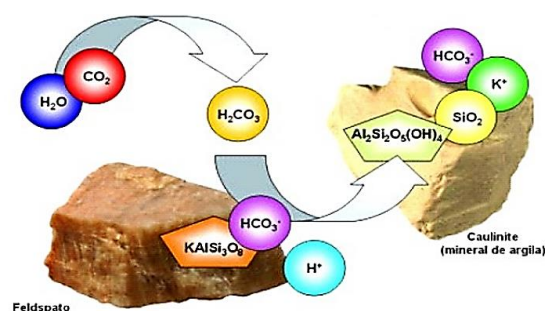
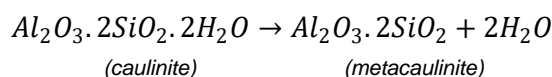


Figura 6 - Ilustração do processo de caulinização.

A caulinite é o principal constituinte do caulino, e ocorre associada a minerais aluminosos, solos e a produtos de alteração. É gerada por processos de erosão química, hidrólise, que conduzem à perda dos elementos químicos mais solúveis, ficando apenas os elementos menos solúveis. A Figura 6, apresenta uma ilustração deste processo.

Quando se calcina a caulinite a temperaturas entre 500° e 900°C durante um período suficientemente longo, ocorre a desidroxilação, que é assinalada pela perda dos hidroxilos ( $OH^-$ ), que se agrupam dois a dois, libertando uma molécula de água e deixando, no seu lugar, um oxigênio. Este fenómeno altera a coordenação do alumínio, que passa a tetraédrica na maioria dos casos, e pentaédrica em alguns (Pinto, 2004). Esta reação é dada pela seguinte fórmula química:



O produto que se obtém da calcinação (desidroxilação) do caulino, depende da composição química e mineralógica do caulino base, podendo o metacaulino obtido ter



maior ou menor granulometria e superfície específica, e apresentar uma cor branca, creme ou levemente rosada.

Segundo El-Diadamony, Amer, Sokkary, & El-Hoseny (2018), o caulino deve ser calcinado a uma temperatura moderada, 650° - 800°C, pois a temperaturas superiores a 900°C começa a verificar-se fases de cristalização de alta temperatura que modificam o carácter amorfo do metacaulino, prejudicando o seu potencial de reação e combinação. A temperaturas inferiores a 500°C, a reação é reversível através da adição de água. Assim sendo, a temperatura ideal de um metacaulino, para a ativação alcalina é, segundo Davidovits (2015), 750°C.

## 4.2. Mecanismo de Reação

O mecanismo que dá origem aos materiais ativados alcalinamente é um processo químico complexo de dissolução alcalina e precipitação numa solução precursora, responsável pelo endurecimento e propriedades do material. Glukhovsky et al. (1980) propôs um mecanismo geral para a ativação alcalina de materiais constituídos fundamentalmente por sílica e alumínio, sendo este modelo composto por reações de dissolução, coagulação, condensação e cristalização. O primeiro passo consiste na quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Si para uma fase coloidal, processo que ocorre quando o pH da solução aumenta. Em seguida, ocorre a acumulação dos produtos coloidais, que interagem para formar uma estrutura condensada que, com o tempo e temperatura, pode cristalizar. Os autores Davidovits (1988) e Van Jaarsveld & Van Deventer (1999) defendem que a fase inicial da reação é a dissolução da sílica, seguida

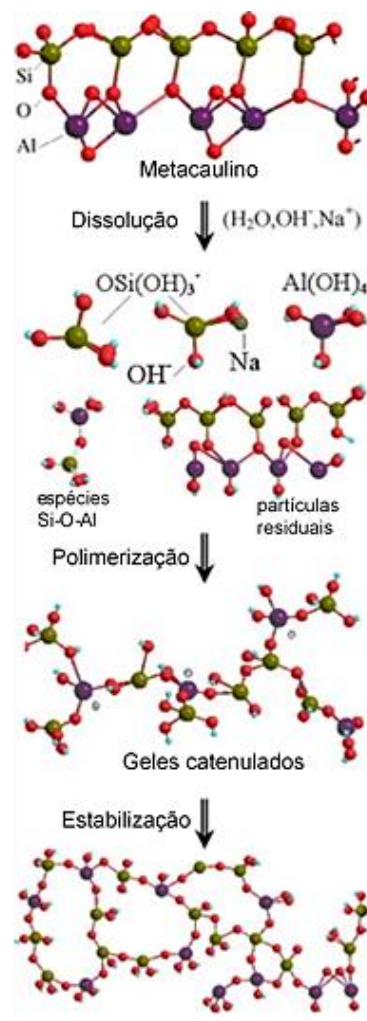


Figura 7 - Esboço esquemático do processo de geopolimerização, segundo (Yao et al., 2009).

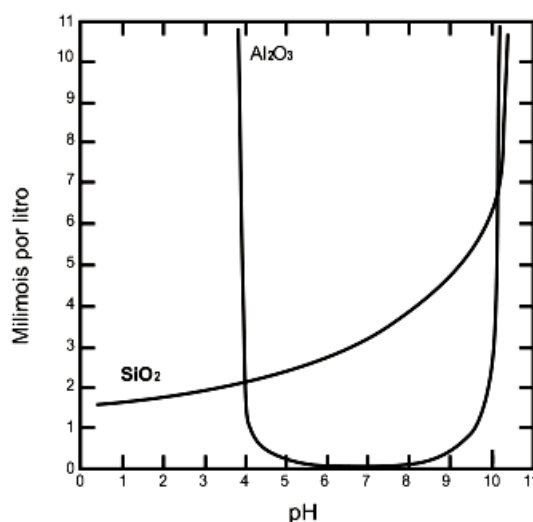
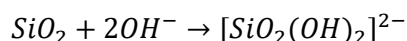
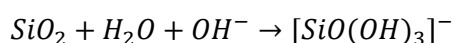
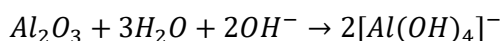


Figura 8 - Solubilidade da sílica e da alumina em função do pH (Mason, 1966).

pelo transporte e policondensação (Figura 7), mas Van Jaarsveld & Van Deventer (1999), concordam que estas fases ocorrem todas em simultâneo.

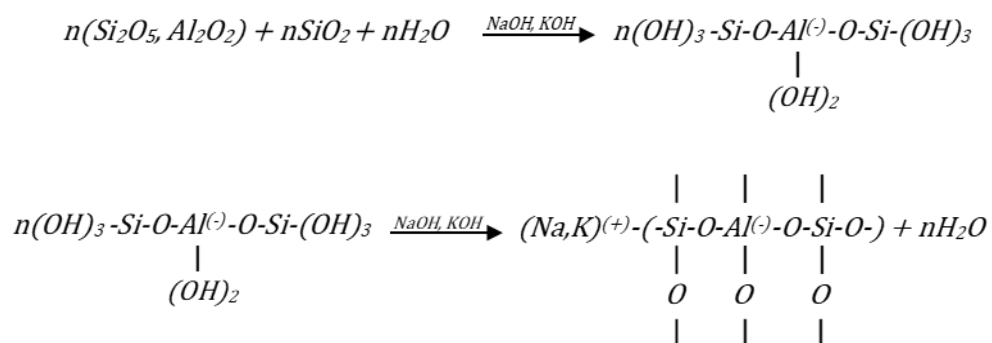
O processo inicial da reação de ativação alcalina é então governado pela dissolução das partículas aluminossilicatadas numa solução alcalina onde, tendo em conta o balanço de carga e massa, a dissolução e hidrólise destas partículas, em condições alcalinas, podem ser esquematizadas segundo as seguintes reações, onde as moléculas de água e os iões  $OH^-$  são consumidos numa dissolução contínua:



Nas reações, a alcalinidade (concentração de  $OH^-$ ) têm grande influência sobre a taxa de dissolução da sílica ( $SiO_2$ ) e da alumina ( $Al_2O_3$ ), como se pode ver na Figura 8. Porém, a temperatura e a reatividade da matéria prima são também fatores importantes (Sagoe-Crentsil & Weng, 2007) (Van Jaarsveld & Van Deventer, 1999) citado em (Severo et al., 2013).

Após a dissolução, ocorre a condensação, onde as espécies  $[Al(OH)_4]^-$  e  $[SiO(OH)_3]^-$  são ligadas umas às outras, pela atração entre os grupos  $OH^-$ , formando um complexo intermediário, que se condensa e forma uma espécie aluminossilicatada, libertando  $H_2O$ , ocorrendo, assim, o endurecimento do geopolímero (Severo et al., 2013).

A formação esquemática da reação química que dá origem a um material geopolimérico da ordem poli(sialatosiloxo) é dada nas seguintes equações, segundo Wallah & Rangan, 2006.





As outras condições que condicionam estas reações, são a temperatura e o tempo de cura, tendo estas também influência no comportamento mecânico do material resultante (Palomo, Grutzeck, & Blanco, 1999). Porém, segundo Davidovits (1999) e Hardjito et al. (2004), os resultados obtidos na literatura não verificam ganhos significativos para temperaturas além de 60°C e nem após 48 horas de exposição, citado em (Vassalo, 2013).

### 4.3. Ordem de Mistura, Cura e Retração

Como já foi mencionado, os ativadores mais utilizados são os hidróxidos de sódio ou potássio, o carbonato de sódio e os silicatos de sódio ou potássio. O tipo, dosagem e concentração destes ativadores depende do material precursor, pois a sua composição química e granulométrica condiciona a reação de ativação.

Uma vez que os materiais geológicos não têm sempre as mesmas composições químicas, é necessário recorrer a correções por adição, sendo por isso, necessário um estudo de composição, que conduza à otimização de resultados.

De acordo com Palomo & Glasser (1992), uma das questões que pode afetar os resultados é a ordem de mistura dos reagentes, sendo que os mesmos sugerem misturar e deixar maturar os componentes solúveis, e só depois adicionar os produtos que são normalmente insolúveis, (Figura 9). Do ponto de vista prático, esta sugestão não é fácil de alcançar, uma vez que a sílica e o alumínio estão também presentes no precursor geopolimérico (caulino ou metacaulino), citado em (Pinto, 2004).

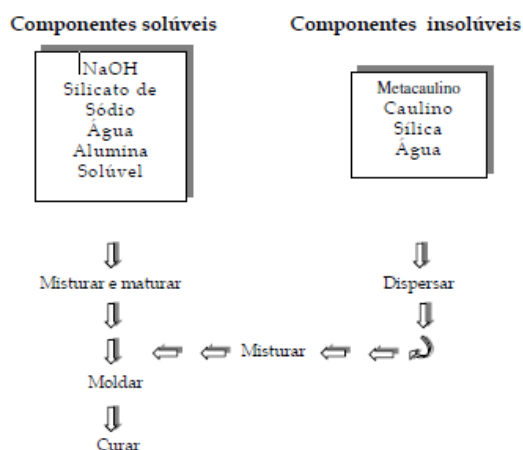


Figura 9 - Esquema de mistura proposto por Palomo & Glasser (1992).

Para a otimização de resultados, é também necessário ter em conta as condições de cura, pois pode haver retração associada à perda de água presente na solução ativadora, sendo que esta retração se encontra também associada à temperatura de cura, que é igualmente essencial para a melhoria de resultados, pois acelera o ganho de resistência, bem como a reação de ativação ((Granizo, 1998) citado em (Pinto, 2004)).

Existe também a possibilidade de combater a retração, usando areia de forma a constituir um esqueleto sólido, que permita encaixar parte das tensões devidas à contração volumétrica, aumentando, em consequência, a coesão e resistência mecânica do produto final (Pinto, 2004).

## 5. Propriedades dos Geopolímeros

### 5.1. Densidade e Temperatura de Amolecimento

Para diferentes aplicações tecnológicas, é necessário obter e saber a densidade aparente dos produtos finais, sem enchimentos ou quaisquer constrangimentos durante a fixação e geopolimerização. Os geopolímeros apresentam baixas densidades aparentes devido à presença de micróporos, sendo que a presença destes está relacionado com o rácio Si:Al usado na formulação, como é possível ver na Figura 10, onde se verifica que a densidade aparente aumenta com o rácio Si:Al, ou seja, com o aumento da densificação da estrutura geopolimérica (Davidovits, 2015).

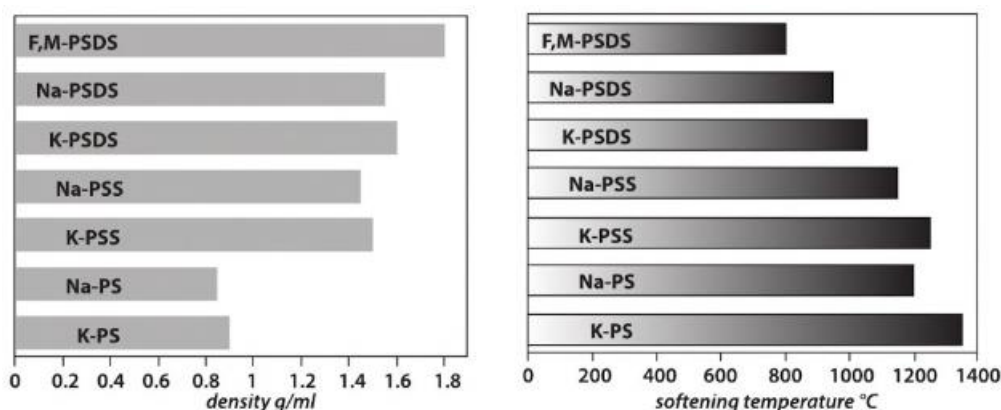


Figura 10 - Densidade aparente de diferentes estruturas geopoliméricas (gráfico da esquerda), e temperatura de amolecimento (gráfico da direita), para as estruturas poli(sialato) (PS), poli(sialato-siloxo) (PSS) e poli(sialato-disiloxo) (PSDS) (Davidovits, 1991).

Antes de fundirem, os geopolímeros passam por fases de desidroxilação e cristalização, sendo que, a certas temperaturas algumas, fases amolecem e induzem à recristalização da matriz (Davidovits, 2015). Este ponto de amolecimento é um parâmetro importante em aplicações que envolvam a presença de temperaturas altas de trabalho, sendo que, neste caso, a estrutura que apresenta maior ponto de amolecimento é a que apresenta menor rácio de Si:Al, como se pode ver na Figura 10.

## 5.2. Altas Temperaturas e Resistência ao Fogo

Vários autores, que estudaram o comportamento dos materiais ativados alcalinamente, a altas temperaturas, concordam que os geopolímeros apresentam melhor resistência ao fogo do que o cimento Portland comum. Em materiais preparados com silicato de sódio, silicatos de potássio e metacaulino, Davidovits (1991), relata que estes materiais apresentam estabilidade térmica até 1200°-1400° C, (Figura 10). Barbosa & MacKenzie (2003) mostram que maiores quantidades de água e/ou silicatos de sódio podem reduzir a resistência térmica do material geopolimérico, quando este é exposto à queima.

Para geopolímeros de cinzas volantes, Bakharev (2006) mostrou que os materiais ativados com uma solução alcalina de potássio apresentam melhor resistência ao fogo do que os ativados com sódio, pois estas amostras desenvolveram fraturas por contração e rápida deterioração da resistência a temperaturas da ordem dos 800°C, relacionadas com o aumento do tamanho médio dos poros. No entanto, a resistência residual dos geopolímeros de cinza volante, após o tratamento térmico, é relativamente mais alta do que a resistência de um cimento Portland submetido à mesma temperatura, Figura 11.

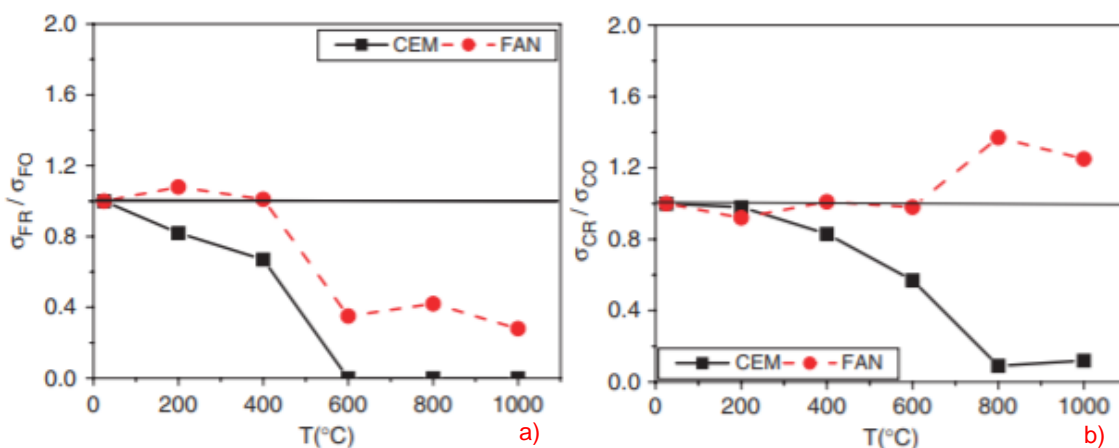


Figura 11 - Variação da resistência residual á flexão (a) e á compressão (b) de amostras 1h pós tratamento térmico a diferentes temperaturas. (CEM – Pasta de cimento Portland; FAN – Cinza volante ativada alcalinamente com hidróxido de sódio) (Fernández-Jiménez, Palomo, Pastor, & Martín, 2008).

Gourley & Johnson (2005) assinalam que, como o geopolímero é uma estrutura em rede semelhante a um vidro, ao contrário do cimento Portland comum, que é um hidrato, a resistência ao calor e ao fogo é bastante melhorada. O volume absoluto de água contido na estrutura do poro é baixo e esta estrutura é contínua. Sendo que o modo de decomposição dos geopolímeros é fundir a temperaturas superiores a 1000 ° C, em vez de liberar explosivamente água ou desidratar a um pó.

### 5.3. Comportamento Térmico e Contração Durante Dehidroxilação.

Os geopolímeros endurecidos apresentam três tipos de água, que desaparecem durante o aquecimento, água ligada por forças físicas e químicas, e grupos de hidroxilos, OH (Davidovits, 2015).

Parte da água usada e gerada durante a reação de policondensação permanece na rede tridimensional geopolimérica, estando os grupos hidroxilos também presentes na superfície de cada micélio geopolimérico. Durante uma secagem a temperatura maior que 100°C, a desidratação e dehidroxilação podem chegar a valores da ordem de 1 a 5% da massa perdida, que podem formar fraturas de contração (Davidovits, 2015).

No termograma apresentado na Figura 12 para um geopolímero do tipo K-poli(sialato-siloxo), está apresentada a fase endotérmica entre os 100 e os 300°C devida à evaporação da água ligada devido às forças químicas.

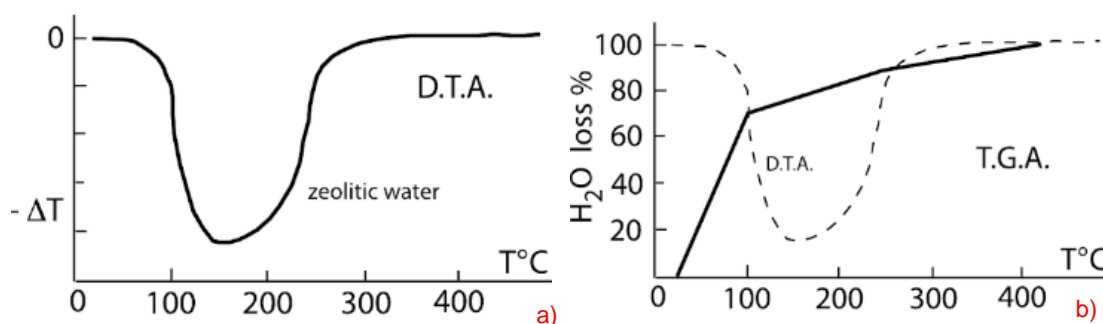


Figura 12 – a) Análise térmica diferencial (DTA) do K-poli(sialato-siloxo); b) Análise térmica gravimétrica (TGA) do K-poli(sialato-siloxo) (Davidovits, 1988).

A análise térmica gravimétrica na Figura 12 indica a perda absoluta de água, sendo possível verificar a existência das três fases de perda de água:

- 1ª fase – dos 20° aos 100°C, perda de massa devido à evaporação da água ligada por forças físicas;
- 2ª fase – dos 100 aos 300°C, perda de massa devido à evaporação da água ligada por forças químicas;
- 3ª fase – acima dos 300°C devido à dehidroxilação dos grupos OH, e subsequente policondensação em ligações siloxo Si-O-Si, ligando os micélios geopoliméricos próximos.

A completa desidratação resulta em modificações irreversíveis na estrutura, estabilizando o geopolímero a futuros tratamentos térmicos. Quando a desidratação e contração se encontram estáveis, os produtos geopoliméricos seguem a mesma ordem que as cerâmicas, com reversível expansão térmica e irreversível contração devido a alterações da estrutura (Davidovits, 2015).

Na Figura 13 é possível observar, que durante o primeiro aquecimento, na análise térmica diferencial (DTA), a amostra apresenta uma reação endotérmica ampla devido à evaporação da água ligada quimicamente. Quando arrefecida e novamente reaquecida, a amostra não apresenta mais esta fase endotérmica.

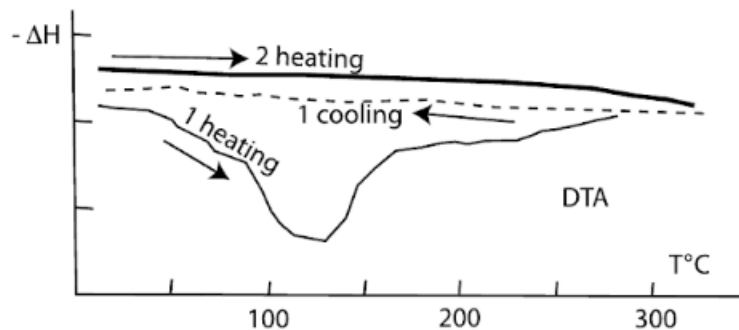


Figura 13 - Análise térmica diferencial do primeiro e segundo aquecimento de um K-poli(sialato-siloxo) (Davidovits, 2015).

#### 5.4. Absorção de Água e Humidade

Os geopolímeros têm características e estruturas microporosas hidrofílicas, que absorvem e libertam grandes quantidades de água. De forma a estudar a relação entre a absorção de água e a densidade de geopolímeros Na-MK-750, Okada, et al. (2009), formulou vários geopolímeros com densidades que variam de 0.99 a 1.29 g/cm<sup>3</sup>, tendo chegado à conclusão que a densidade diminuía com o aumento do rácio molar de H<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugerindo então que a água usada na síntese não é incorporada na estrutura dos geopolímeros, causando micróporos. Na Figura 14 está apresentado a absorção de água em %, após 24h, com o aumento do

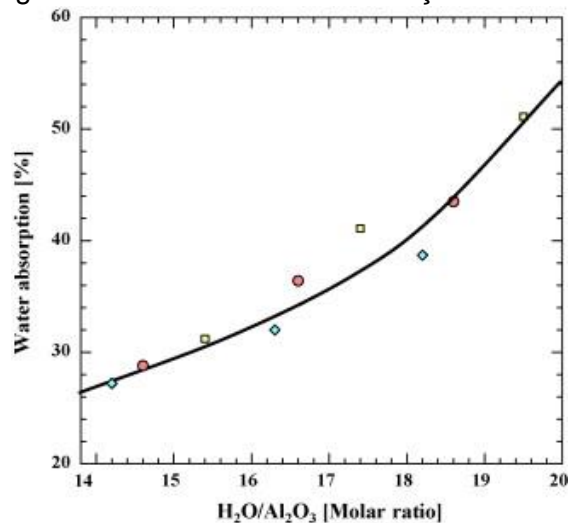


Figura 14 - Relação entre a absorção de água e o rácio molar H<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Okada, et al., 2009).

rácio de  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresentando valores que variam dos 27.2% até 51.1%.

As amostras foram depois secas num dessecador com uma humidade relativa de 53% e a 25°C, para calcular a sua capacidade de libertar a água absorvida, tendo estes demorado entre 6 a 9 dias. A capacidade de absorção de água e a sua lenta libertação tem ganho cada vez mais interesse como forma de estimular passivamente o arrefecimento em cidades e ambientes urbanos, onde a influência humana causa o aumento da temperatura localmente (Okada, et al., 2009).

De notar que, como os zeólitos, os geopolímeros podem ser desidratados até certo ponto, e depois, hidratados novamente (Breck, 1974). Contudo nem toda a água perdida na primeira desidratação pode rehidratar a estrutura geopolimérica, Tabela 2 (Davidovits, 2015).

*Tabela 2 - Perda de água e subsequente reabsorção num composto 35% Na-poli(sialato) e 65% de quartzo (Davidovits, 2015).*

|                        | Perda de água | Água reabsorvida |
|------------------------|---------------|------------------|
| seco a 110°C, 24 horas | 1.27%         | 1.27%            |
| seco a 300°C, 48 horas | 2.50%         | 0.39%            |

## 5.5. Adesão a Rocha Natural

Os autores Pinto & Vieira (2005) estudaram a adesão entre rocha natural, nomeadamente um granito, e uma “rocha” geopolimérica, como forma de reabilitação de estruturas e monumentos.

Estes autores testaram a força mecânica de um provete de rocha natural (5.83 MPa) e compararam-na a um provete composto por rocha natural ligado à “rocha” geopolimérica, tendo constatado que aos 7 dias de cura, o provete partiu na junta de ligação, apresentando uma força de adesão de 2.86 MPa, e aos 14 dias, na rocha natural, apresentando uma força de adesão de 5.72 MPa, Figura 15.



*Figura 15 - Provete de rocha natural e "rocha" geopolimérica, aos 14 dias (Pinto & Vieira, 2005).*

## 5.6. Resistência a Ácidos

Uma propriedade interessante dos geopolímeros é sua resistência relativamente alta em meio ácido. A resistência de metacaulinos ou cinzas volantes, ativadas alcalinamente, ao ataque químico por ácidos como ácido nítrico, sulfúrico ou clorídrico tem sido reivindicada como sendo muito melhor do que as argamassas ou betões de cimento Portland (Fernández-Jiménez & Palomo, 2009).

Os geopolímeros do tipo poli(sialato), poli(sialato-siloxo) ou poli(sialato-disiloxo) têm comportamentos semelhantes aos materiais geológicos formados nas rochas naturais, sendo que desta forma, o método de dissolução em meios ácidos destes materiais segue o mesmo mecanismo que ocorre nos feldspatos (Davidovits, 2015).

O mecanismo de degradação química em meio alcalino pode, então, ser interpretado desta forma para o feldspato Na, albite, Figura 16, segundo (Davidovits, 2015):

- 1º Passo – A dissolução alcalina começa com a ligação da base  $\text{OH}^-$  ao átomo de silício, sendo este então capaz de estender a sua esfera de valência ao estado penta-covalente.
- 2º Passo – O curso subsequente da reação pode ser explicado pela interrupção do oxigênio do siloxano através da transferência de um eletrão do Si para o O, formando um intermediário silanol  $\text{Si-OH}$  por um lado, e o siloxo  $\text{Si-O}^-$  por outro.

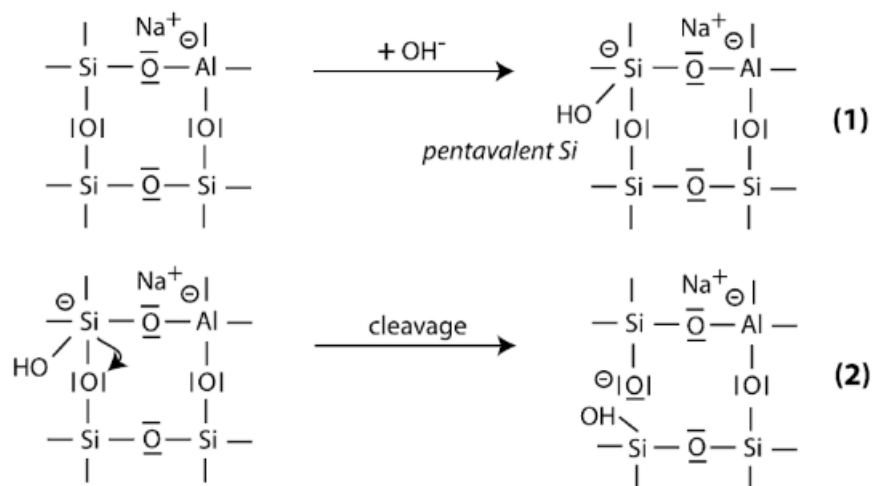


Figura 16 - Dissolução alcalina do feldspato Na (Davidovits, 2015).

Das quatro ligações alumoxo,  $\text{Al-O}$ , apenas uma está protegida pelo catião  $\text{Na}^+$ , contra algum ataque e rutura alcalina. A rutura de acordo com os passos 1 e 2, pode começar nas



outras ligações siloxane, resultando num monómero ciclo(sialato-disiloxo) hidratado (Davidovits, 2015).

Aagard & Helgeson (1982) sugeriram o mecanismo presente na Figura 17, para a dissolução do feldspato potássico em meio ácido, sendo que em (A) está presente a estrutura inicial do mineral, em (B) há a troca de um ião hidroxónio  $\text{Al}(\text{OH})_3^+$  por um catião  $\text{K}^+$  e a adição de um ião hidroxónio intersticial em (C), formando uma molécula complexa ativada (D). esta molécula e  $(\text{H}_3\text{O})(\text{AlSi}_3\text{O}_8(\text{H}_3\text{O}))^+$  são libertados para a solução aquosa (citado em (Davidovits, 2015)).

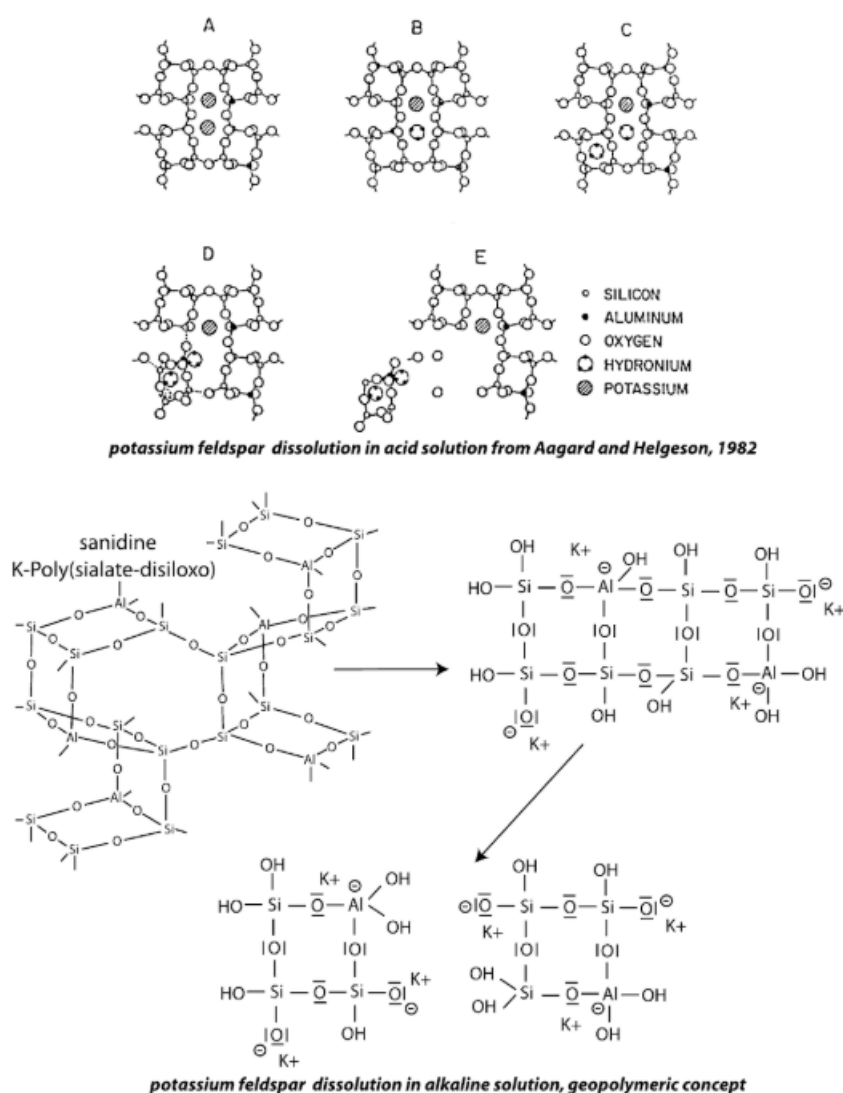


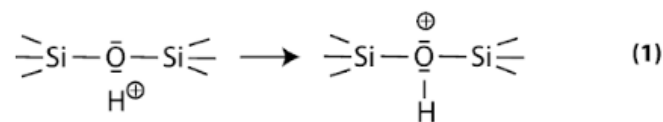
Figura 17 - Mecanismo de dissolução em meio ácido para o feldspato potássico, e a equivalente reação para o meio alcalino para um geopolímero (Davidovits, 2015).



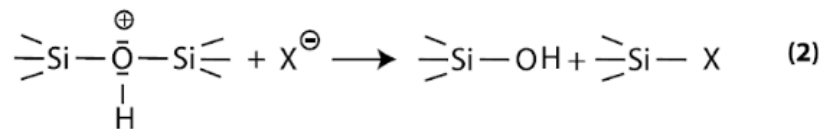
A Figura 17 representa então os mecanismos para a dissolução em meio alcalino e ácido, respetivamente, que seguem sequências semelhantes e resultam em ambos os casos em oligómeros ciclo(sialato-disiloxo).

Então a rutura e dissolução é controlada pela suscetibilidade dos oxigénios siloxo, Si-O-Si, contra o ataque protónico, e não pela rutura da ligação sialato, Si-O-Al, devido à proteção pelos catiões metálicos (Na, K, Ca). O oxigénio da ligação Si-O-Al é afetado apenas quando a lixiviação do catião ocorreu. Assim sendo, o processo de rutura das ligações ocorre do seguinte modo, segundo (Davidovits, 2015):

- 1º passo – Ligação do protão ao par de eletrões isolados do oxigénio siloxano;



- 2º passo – Reações subsequentes levam à cisão e reformação do complexo hidrónio com a formação de uma unidade de silanol, Si-OH, e formação de uma ligação Si-X do anião de silício.



Em meio ácido, a destruição da estrutura geopolimérica é então limitada à quantidade efetiva do anião  $\text{X}^-$  presente na solução, sendo a equação (2) a taxa limitante do parâmetro. Isto é evidente quando se compara a ação de uma solução ácida de 5% em materiais cimentícios e geopolímeros MK-750 do tipo K-PSS, durante 28 dias à temperatura ambiente, Figura 18.

Segundo Fernandez-Jimenez, García-Lodeiro, & Palomo (2007) o catião utilizado na ativação alcalina desempenha um papel importante na determinação da resistência ácida. Weldes & Lange (1969) afirmam, também, que os silicatos que contêm K geralmente exibem melhor resistência ao ácido sulfúrico ou ao dióxido de carbono, devido à tendência de Na formar sais hidratados com estes ácidos, uma propriedade que K não possui. No entanto, como as matrizes que contêm K têm um grau mais baixo de cristalinidade, isso

confere-lhe uma resistência inerentemente menor ao ataque pelo HCl (Van Jaarsveld & Van Deventer, 1999) citado em (Fernández-Jiménez & Palomo, 2009).

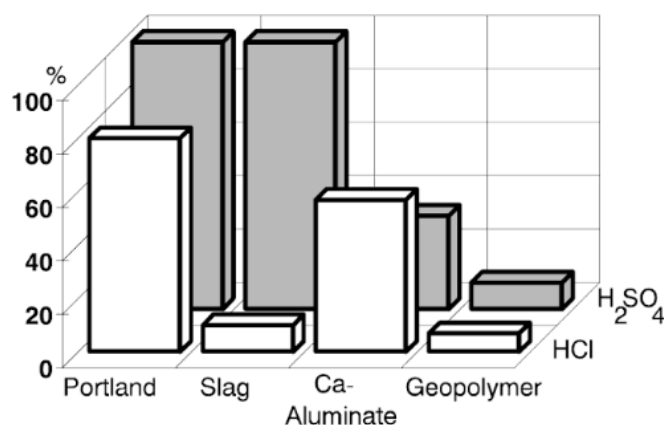


Figura 18 - Perda de massa, %, num ambiente ácido (5% da solução) para diferentes materiais ligantes (Davidovits, 1994).

### 5.6.1. Resistência ao ataque por sulfatos e água do mar

O ataque por sulfato ocorre quando o cimento se encontra num ambiente que contenha soluções com sulfato, como algumas águas subterrâneas naturais ou poluídas. No cimento Portland (OPC), esse tipo de ataque leva à perda de força, expansão, fragmentação de camadas superficiais e, por fim, desagregação (Taylor, 1994) (Taylor & Gollop, 1997) (Neville, 1995) citado em (Fernández-Jiménez & Palomo, 2009)). Contudo, no caso dos geopolímeros de metacaulino e cinzas volantes, há muitas referências bibliográficas que mostram que este tipo de material apresenta uma resistência muito boa ao ataque de sulfato convencional e à água do mar, devido à ausência de fases com alto teor de cálcio (Fernández-Jiménez & Palomo, 2009).

Palomo, et al. (1999), observaram que as argamassas feitas a partir de geopolímeros com metacaulino, apresentam boa estabilidade quando imersas em vários tipos de soluções agressivas como: água desionizada, água do mar, sulfato de sódio (4,4%) e ácido sulfúrico (0,001 M). Estes autores observaram que a natureza da solução teve pouco efeito negativo sobre a evolução da microestrutura e da resistência destes materiais. Apresentando apenas algumas flutuações na resistência à flexão, que foram observadas entre os 7 dias e 3 meses de imersão (independente do tipo de agente agressor), tendo estas flutuações sido consideradas devido ao fenómeno de precipitação-dissolução, que

ocorre durante este período. Evidentemente, este processo tem uma influência negativa no desenvolvimento da resistência mecânica. A rede de aluminossilicatos amorfos na estrutura cristalina passa por um processo de transformação, que pode ser parcialmente atribuída à duração do tratamento (imersão). Esta transformação resulta no aparecimento de faujasite, responsável pelo aumento constante da resistência mecânica após os 90 dias de imersão, Figura 19.

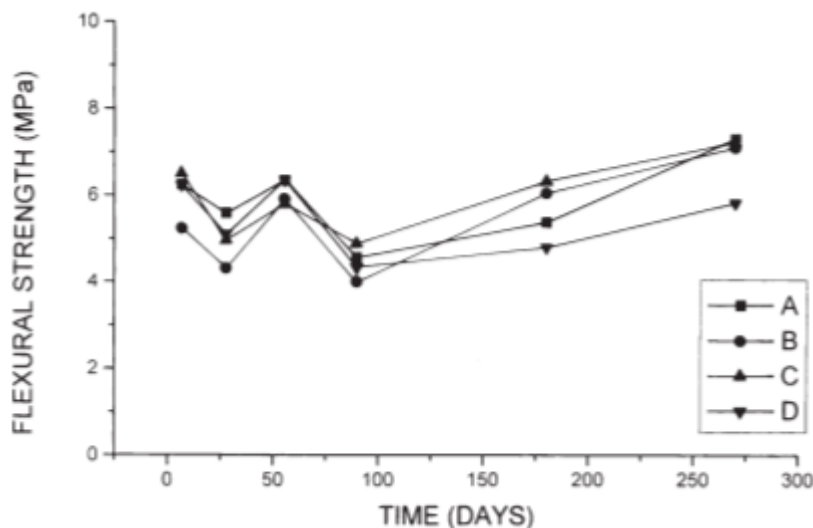


Figura 19 - Evolução da resistência à flexão em função do tempo e solução utilizada. A - água desionizada; B - ácido sulfúrico; C-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; D - água do mar (Palomo, et al., 1999).

### 5.7. Corrosão do reforço armado

No cimento Portland, a principal razão de falha prematura de estruturas de betão armado é a corrosão do reforço. Geralmente, estas estruturas quando verificam a existência de corrosão, necessitam de reparações caras ou até mesmo demolição dentro de um período de 10 a 20 anos, sendo que estes fenómenos ocorrem normalmente associados a ambientes altamente agressivos, ou devido ao uso incorreto (Fernández-Jiménez & Palomo, 2009).

Tendo em conta que a corrosão do reforço do betão é a principal causa de falha das estruturas de betão armado, a capacidade dos geopolímeros para passivar a corrosão do reforço é uma propriedade muito importante para garantir a durabilidade do betão armado construído usando estes novos materiais. Existem poucos estudos disponíveis na literatura sobre a corrosão do reforço nos geopolímeros (Fernández-Jiménez & Palomo, 2009).

Miranda, Fernández-Jiménez, González, & Palomo (2005), Fernández-Jiménez, Miranda, González, & Palomo (2009) e Bastidas, Fernández-Jiménez, Palomo, & González (2008) mostraram que os geopolímeros de cinzas volantes poderiam passivar a corrosão nas estruturas de aço, embora a estabilidade do estado passivo durante as mudanças das condições ambientais tenha sido fortemente dependente da solução ativadora utilizada. As principais conclusões destes trabalhos, segundo Fernández-Jiménez & Palomo (2009), foram:

- i. Argamassas dos geopolímeros de cinzas volantes passivaram o reforço de aço tão rápida e eficazmente quanto as argamassas de cimento Portland.
- ii. A longevidade ou estabilidade do estado passivo depende fortemente dos compostos usados para ativar a cinza volante.
- iii. A menor permeabilidade das argamassas ativadas com silicato de sódio e hidróxido de sódio, retarda substancialmente a carbonatação, garantindo uma maior duração do estado passivo no aço, e na ausência de outros fatores despassivadores, como os cloretos.
- iv. A presença de cloretos em argamassas geopoliméricas de cinzas volantes em concentrações superiores ao limite crítico de despassivação multiplica as taxas de corrosão tornando-se praticamente o mesmo fator observado em argamassas tradicionais de cimento Portland.

## **5.8. Reação Alcalis-Agregado**

Reações alcalis-agregado são reações químicas inerentes ao cimento Portland, que ocorrem entre álcalis que se encontram presentes na pasta e os minerais que compõem os materiais utilizados como agregados. Estas reações são danosas, pois geram produtos expansivos, que causam o aumento volumétrico do material e consequente fracturação. Este processo depende de fatores, como a presença de um agregado potencialmente reativo, a existência de álcalis no meio ( $\text{Na}_2\text{O}$  e/ou  $\text{K}_2\text{O}$ ), fases ricas em Ca e humidade. A ausência de qualquer um desses fatores reduz, ou pode até mesmo impedir o processo de reação álcali-sílica e o consequente dano devido à expansão.

Uma vez que os geopolímeros são materiais ativados alcalinamente, possuem alto teor de álcalis, mas um teor de Ca muito baixo, sendo então improvável a formação de géis expansíveis, quando são usados agregados potencialmente não reativos, como os usados nos betões de cimento Portland comum (Fernández-Jiménez & Palomo, 2009). Segundo Gourley & Johnson (2005), qualquer reação alcalis-sílica que possa ocorrer nas

argamassas geopoliméricas, ocorrerá durante o processo inicial de polimerização por dissolução e condensação, enquanto o material ainda está em forma de gel. Estas reações beneficiam o material, pois fornecem ligações químicas entre os agregados e a pasta, podendo ser estas ligações responsáveis pela resistência à tração exibida pelos betões geopoliméricos.

A Figura 20 apresenta resultados de testes realizados por Davidovits (1994) de acordo com a norma ASTM C227 *bar expansion* em cimento (K, Ca)-poli(sialate-siloxo) e cimento Portland com 1.2% de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Tendo este concluído que geopolímeros que contenham até 9.2% de alcalis, não geram nenhuma reação alcalis-agregado prejudicial (Davidovits, 2015).

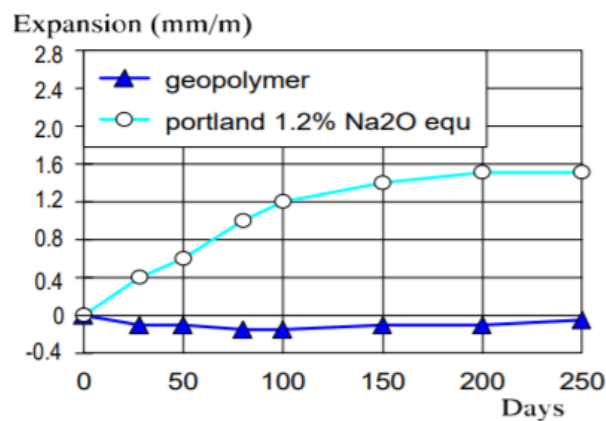


Figura 20 - Teste da reação alcalis-agregado num cimento geopolimérico e num cimento Portland, seguindo a norma ASTM C227.

## 6. Aplicações dos Geopolímeros

As altas resistências mecânicas, elevada inércia química, resistência ao gelo-degelo e excelente comportamento ao fogo, permite aos geopolímeros encontrar aplicações em quase todos os domínios da indústria. A sua estrutura semelhante aos zeólitos e feldspatos, confere-lhes apreciáveis propriedades de permuta iónico, permitindo a imobilização de resíduos tóxicos, do tipo metais pesados e radioativos, dentro da matriz do próprio geopolímero (Kunze, Hermann, Gatzweiler, Kiessig, & Davidovits, 1999) citado em (Pinto, 2004).

Os materiais geopoliméricos apresentam dois grandes campos de atuação, segundo (Pinto, 2004):

- Para a obtenção de materiais de baixo custo e utilizados em grandes quantidades, como materiais de construção, onde as matérias primas podem ser metacaulino, escórias, cinzas volantes, e em termos gerais, todos os aluminossilicatos em que a razão atômica Si:Al varie entre 1 a 3. Neste campo de aplicações é possível reutilizar materiais considerados como resíduos por outras indústrias, como escombros da indústria mineira, de demolição e cinzas de queima ou de inceneração, por exemplo.
- Para a obtenção de materiais mais sofisticados, em que a razão atômica Si:Al pode chegar até 35, há também a possibilidade de incorporar vários tipos de fibras, como carbono e vidro. Neste campo de aplicações o material básico é o metacaulino, que sofrerá correções do teor de sílica para cada tipo de material.

Na Figura 21 Davidovits (2015) resume os diferentes tipos de materiais possíveis em função das razões Si:Al, e os seus campos de aplicações. Uma baixa razão Si: Al (1,2,3) forma uma rede 3D muito rígida. Uma alta razão Si: Al, maior que 15, fornece caráter polimérico ao material geopolimérico.

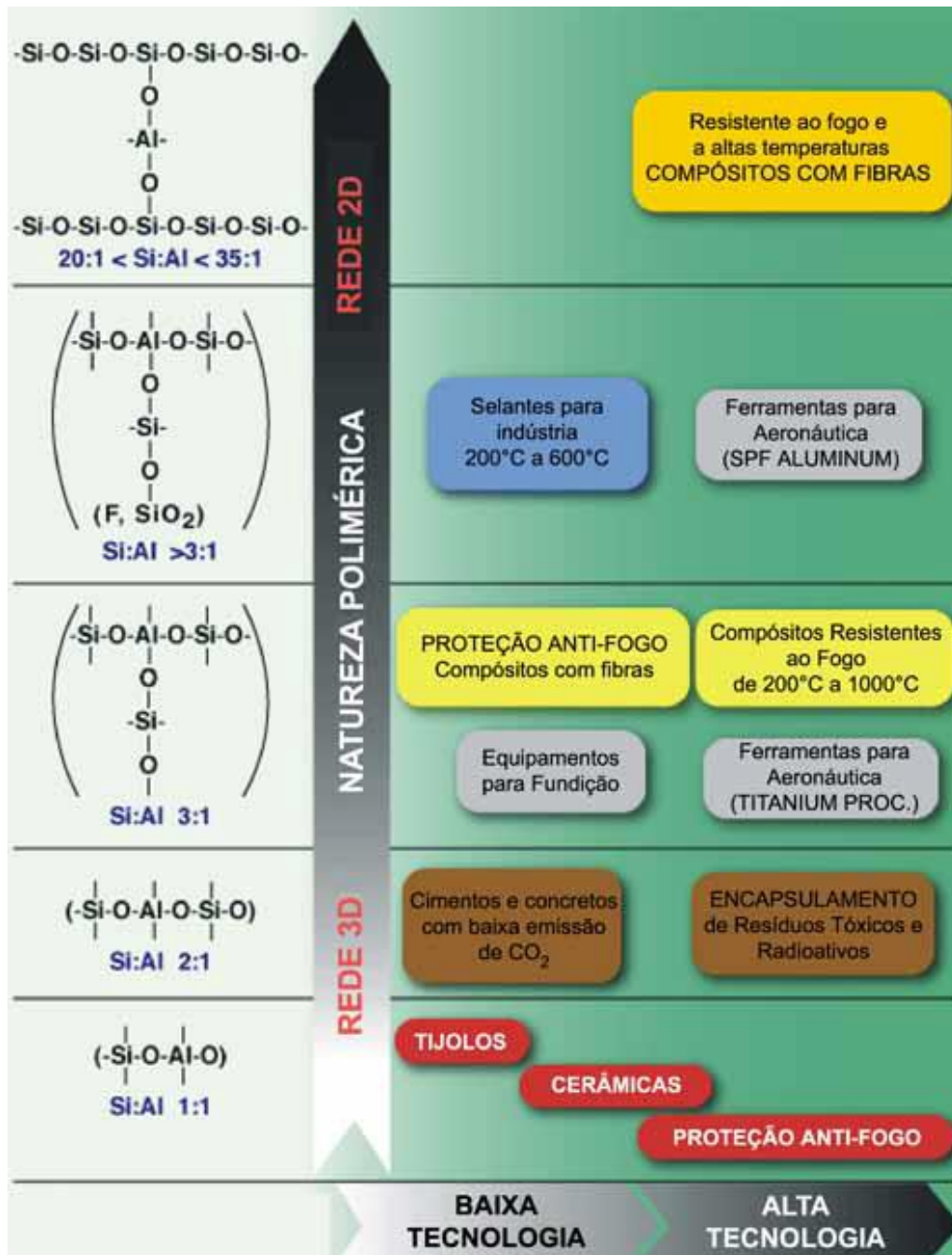


Figura 21 - Esquema geral de aplicações em função da razão Si:Al (Davidovits, 2015).





## Capítulo II – Técnicas e Métodos Utilizados

As técnicas e métodos usados para caracterizar as amostras, são as adotadas nos diferentes departamentos da Universidade de Aveiro, responsáveis por cada método.

As técnicas e métodos utilizados para a caracterização dos materiais foram:

- Análise Mineralógica:
  - Difração de Raio X (DRX).
- Análise Química:
  - Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).
- Ensaio Tecnológicos/Físicos:
  - Análise granulométrica da fração fina por Granulómetro de Raios X;
  - Limites de Consistência: Liquidez e Plasticidade;
  - Abrasão e Índice de Abrasividade;
  - Absorção de Água;
  - Compressão Uniaxial;
  - Microscópio de Varrimento Eletrónico (SEM).

### 1. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raio-X é uma das principais técnicas de caracterização de estruturas cristalinas, sendo muito utilizada na área das geociências, como método de identificação de minerais presentes num pó. É uma técnica não destrutiva, que se baseia na forma como o raio X interage com uma estrutura cristalina.

Quando um feixe monocromático de raios X incide sob uma estrutura cristalina/atômica ordenada e com planos cristalinos bem definidos, os átomos dessa estrutura funcionam como obstáculos, onde irá ocorrer uma interferência construtiva com a direção do raio, uma difração. Se a estrutura atômica for aleatória/não cristalina os raios dispersarão em todas as direções.

Na Figura 22 está apresentada uma ilustração da incidência de um feixe de raios X, de um comprimento de onda  $\lambda$ , num plano de rede cristalina, onde  $d$  é a distância interplanar, e  $\theta$  o ângulo de incidência entre o feixe e o plano. Ocorre difração, quando a distância percorrida pelos vários raios refletidos nos vários planos diferirem  $n$  comprimentos de onda

inteiros. Ou seja, quando a diferença entre os caminhos óticos for um número inteiro de comprimento de onda, isto significa que as ondas estão em fase e os máximos e mínimos de uma onda coincidem com os máximos e mínimos de outra, e há uma superposição construtiva e um feixe de raios X difratados será observado. Caso o contrário aconteça, as ondas estão fora de fase e haverá superposição destrutiva, não se observando qualquer sinal de raios X.

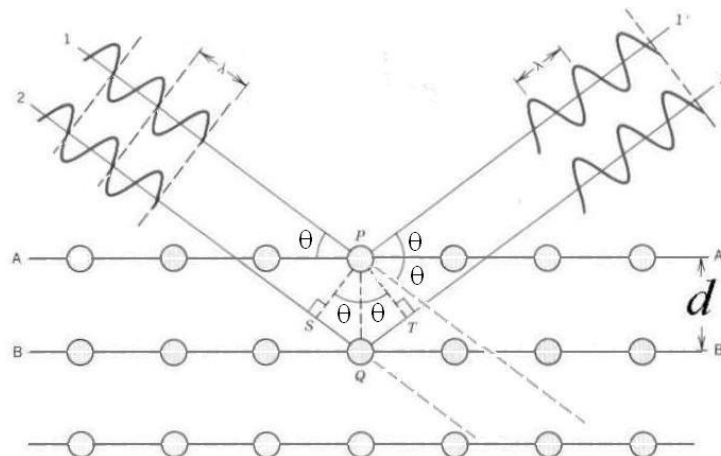


Figura 22 - Esquema da difração de raio-X, na condição de Bragg.

Sendo assim, ocorre a existência de uma difração de raios X sempre que se verificar a equação de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Em resultado, as difrações originam diagramas que diferem de mineral para mineral, pois dependem das distâncias entre os planos cristalinos e da densidade de átomos ao longo desses planos. Sendo assim, o padrão difratométrico é equivalente a uma impressão digital da amostra, pois traduz diretamente a intensidade das riscas de difração (os picos) em função do ângulo de difração  $2\theta$ .

As medições de DRX foram executadas no laboratório de raios X do departamento de Geociências, da Universidade de Aveiro, com o equipamento Philips/Panalytical modelo X Pert-Pro MPD usando a radiação do Cu K $\alpha$ . Foram utilizadas tabelas do livro editado por Brindley e Brown, 1980, para a interpretação dos difratogramas.

## 2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

Este método foi utilizado para a análise quantitativa dos elementos químicos maiores, menores e traço, presentes na amostra. O princípio teórico da Fluorescência de Raios X é o efeito da absorção fotoelétrica, onde todos os elementos químicos presentes numa amostra, são excitados por um feixe policromático de raios X primários com determinadas energias, emitindo radiações secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores de modo que as radiações secundárias dos elementos possam ser resolvidas e depois captadas por detetores dos tipos proporcional e cintilações (Gomes, 1988). Por fim, é necessário estabelecer a correlação das intensidades medidas com os teores dos elementos químicos presentes (Andrade, 1990) citado em (Terroso, 2005).

Como no método de FRX faz-se a comparação entre a informação retirada do espécime e a informação retirada de espécime de referência, tendo em conta que:

$$\frac{I_{sp}}{I_{sr}} = K \times \frac{C_{sp}}{C_{sr}}$$

Onde:

- $I_{sp}$  – Intensidade da risca do espectro do espécime, característica de determinada espécie química;
- $I_{sr}$  – Intensidade da risca do espectro do espécime, característica da mesma espécie química;
- $K$  – Constante;
- $C_{sp}$  – Concentração da espécie química no espécime;
- $C_{sr}$  – Concentração da mesma espécie química no espécime.

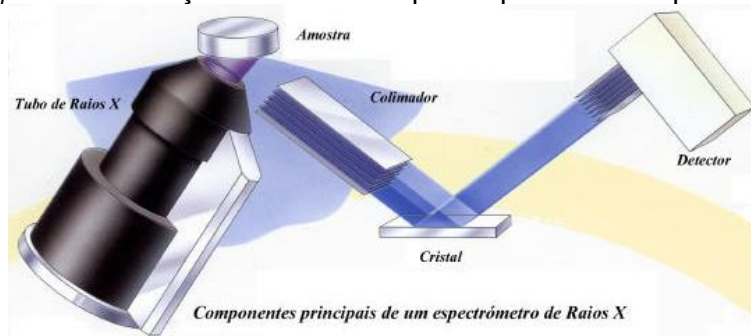


Figura 23 - Esquema de um espectrômetro de raios X.

A FRX não é um método analítico absoluto, sendo a concentração de um elemento determinada, comparando a intensidade da radiação emitida por esse elemento na amostra problema com a intensidade da radiação emitida pelo mesmo elemento, existente em quantidade conhecida numa amostra padrão. As curvas de calibração no método do padrão interno, são obtidas elaborando um gráfico onde, em abcissas é colocada a relação intensidade do elemento na amostra problema/intensidade do elemento na amostra padrão e, em ordenadas, a quantidade conhecida do elemento na amostra padrão (Gomes, 1988).

As análises por FRX foram realizadas no laboratório de raios X do departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, com um espectrómetro *Panalytical*, modelo *Axios*, equipado com uma ampola de radiação primária de Rh, juntamente com os programas: Pro-Trace 2016 para elementos minoritários e Omian37 para maioritários. A perda ao rubro(LOI), é o resultado da decomposição do óxido de cálcio e do dióxido de carbono presentes na amostra, quando submetida a altas temperaturas, permitindo obter então a quantidade de voláteis que a amostra possui. É calculada tendo em conta a diferença de massa amostras com a amostra antes e depois de calcinar a 1000°C. A percentagem (%) de perda ao rubro é dada pelo quociente entre a massa de perda ao rubro e a massa da amostra, multiplicada por 100.

### **3. Análise granulométrica da fração fina por Granulómetro de Raios X**

O movimento de uma partícula imersa em um meio fluido ocorre por ação da força gravitacional, e está também sujeita a uma força de resistência, que depende do regime de escoamento, bem como de aspetos da morfologia dessa partícula. Quando a força gravitacional e a força de resistência entram em equilíbrio, a partícula atinge uma velocidade terminal de queda (sedimentação). Este é o princípio da lei de Stokes, que determina a variação da velocidade de queda de uma partícula em função do seu diâmetro.

A análise granulométrica foi então efetuada no laboratório de raios X do departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, por um granulómetro de raios X, modelo SediGraph III Plus V1.01, que utiliza como princípio de funcionamento o método de sedimentação gravitacional e a absorção de raios-X de baixa energia. Este aparelho utiliza um feixe raios X de baixa energia para detetar e determinar a distribuição dos tamanhos e a velocidade de queda das partículas (segundo a Lei de Stokes), numa célula que contém

o líquido de sedimentação (hexametáfosfato de sódio a 0.1%), sendo o tamanho das partículas é registado como um diâmetro esférico equivalente (d.e.e.).

#### **4. Limites de Consistência: Liquidez e Plasticidade**

A avaliação das características de consistência de um solo/material fino, nomeadamente dos seus limites de plasticidade e de liquidez, é determinante para a correta previsão de aspetos fundamentais do seu comportamento, dos quais sejam fortemente dependentes da presença de água.

A plasticidade é geralmente definida como uma propriedade dos solos, que consiste na maior ou menor capacidade de serem moldados, sob certas condições de humidade, sem variação de volume, tratando-se de uma das mais importantes propriedades das argilas. Assim, o limite de plasticidade é o teor em água abaixo do qual não é possível moldar o solo/material, o que, segundo a norma (NP-143, 1969), corresponde à impossibilidade de moldar cilindros com cerca de 3 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento, por rolagem entre a palma da mão e uma placa de vidro.

O limite de liquidez é, por sua vez, o teor em água para o qual o solo se passa a comportar como um líquido, ou seja, de acordo com a norma (NP-143, 1969), apresenta um comportamento "fluido" quando sujeito a 25 pancadas na concha de Casagrande.

O aparelho consiste numa concha de latão sobre um suporte de ebonite, que por meio de um excêntrico é aplicado à concha repetidas quedas de altura de 1 cm a intensidade constante, tendo sido baseado no facto que quando o material é fluido toma a forma do recipiente que o contém. Assim ao colocar-se uma fração de amostra no recipiente com um sulco aberto e imprimirmos um choque à concha, através de quedas, o sulco fecha-se. Repetindo-se a experiência com humidades diferentes, é possível traçar a linha de escoamento do material. Por definição, o limite de liquidez é o teor de humidade para qual o sulco se fecha com 25 pancadas.

##### **4.1. Índice de Plasticidade**

O índice de plasticidade é determinado pela diferença entre os limites de liquidez e de plasticidade,  $IP = LL - LP$ . Este define em que intervalo os materiais se encontram no estado plástico, sendo este, geralmente alto para as argilas, e mínimo a nulo para areias. É um critério que permite avaliar o carácter argiloso de um solo, pois quanto maior o índice

de plasticidade, mais plástico será o solo/material. Considera-se ainda que as argilas são tanto mais compressíveis quanto maior for o IP.

Segundo Atterberg, os solos classificam-se em:

- $1 < IP < 7$  francamente plásticos;
- $7 < IP < 15$  mediamente plásticos;
- $IP > 15$  altamente plásticos.

## 5. Abrasão e Índice de Abrasividade

A abrasividade de uma amostra caracteriza-se pela capacidade de esta desgastar, por fricção (perda de peso) e por unidade de área, um material de referência de dureza superior, traduzida na abrasão e no índice de abrasividade (IA).

Neste ensaio é utilizado um recipiente de forma cilíndrica com terminação cônica contendo uma suspensão da amostra de fração  $< 0,063$  mm, onde se insere um êmbolo que, por sua vez, sustenta um cilindro metálico contendo dois anéis de borracha na extremidade deste e distam cerca de 3 mm de uma rede de bronze de malha quadrada. A rotação do êmbolo, traduzida pelo número de revoluções previamente selecionado, induz as partículas da suspensão a ter um movimento caótico dentro do recipiente de ensaio, exercendo fricção entre as borrachas e a rede, desgastando a rede metálica e, conseqüentemente as borrachas. Este desgaste denominado abrasão é diretamente proporcional à diferença de peso da rede metálica entre o início e o fim do ensaio. A rede no final do ensaio, deve apresentar o entrelaçado da malha intacto.

Este ensaio foi realizado no laboratório de materiais, do departamento de Geociências da Universidade de Aveiro com um abrasímetro Einheler AT-1000 a 1800 rpm, selecionando 174000 revoluções que correspondem a cerca de 96 min de duração do ensaio. Caso a rede tenha sido rompida é necessário reduzir o número de revoluções, sendo posteriormente efetuada a correção proporcional da abrasão ou do índice de abrasividade para as 87000 revoluções.

A abrasividade (A) é determinada pela diferença de peso inicial e final da rede metálica e o índice de abrasividade (IA) é determinado a partir da fórmula:

$$IA = \frac{(M_f - M_i)}{(305 \times 10^{-6})}$$

Onde,

- $IA$  – Índice de abrasividade;
- $M_i$  – Massa inicial da rede (g);
- $M_f$  – Massa final da rede (g).

## 6. Absorção de água

A absorção de água foi feita para cada uma das formulações, tendo sido utilizado 3 cubos de amostra por ensaio, podendo-se assim obter uma média dos resultados. Para a realização deste ensaio, submeteu-se as amostras à imersão em água, tendo estas sido pesadas inicialmente, e a cada 5 minutos durante 1 hora.

A absorção de água (%AA) é calculada pela equação:

$$\%AA = \left( \frac{M_2 - M_1}{M_1} \right) \times 100$$

Onde,  $M_1$  é média das 3 amostras secas (g),  $M_2$  é a média das 3 amostras saturadas, retiradas da água, sem enxaguar, e  $M_2 - M_1$  é a água retida na amostra.

## 7. Compressão uniaxial

A compressão uniaxial é um ensaio onde os corpos/provetes, com forma cilíndrica ou prismática, são comprimidos paralelamente ao eixo longitudinal, como se pode ver na Figura 24. É dos ensaios mais utilizados, para determinar parâmetros do comportamento das rochas/materiais.

A resistência à compressão uniaxial exprime-se em MPa (N/mm<sup>2</sup>), e é determinada através da expressão:  $\sigma = \frac{F}{A}$ , onde,  $\sigma$  é a resistência à compressão (MPa),  $F$  é a força de rotura (N), e  $A$  é a área de secção transversal do provete (mm<sup>2</sup>).

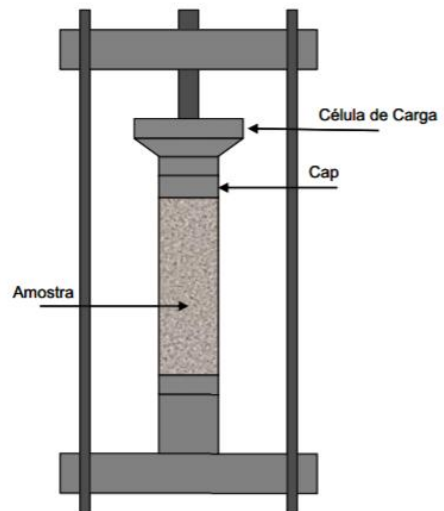


Figura 24 - Representação esquemática do ensaio de compressão uniaxial.

Os ensaios de resistência à compressão uniaxial das amostras foram realizados com curas de 7, 14 e 28 dias, tendo estes sido realizados no Departamento de Engenharia Civil,

da Universidade de Aveiro, por um equipamento Shimadzu, modelo AG-IC 100kN, com uma célula de carga 5 kN a uma velocidade de 1 mm/min. Na realização do ensaio foram usados 3 cubos de cada formulação, para que seja possível se obter uma média de resultados.

Os parâmetros obtidos através deste ensaio foram a força máxima (N), o tempo de rutura (s), e a tensão máxima (N/mm<sup>2</sup>).

## 8. Microscópio de Varrimento Eletrónico (SEM)

O SEM (*Scanning Electron Microscopy*) é um instrumento utilizado no apoio à investigação científica, bem como no desenvolvimento e controlo da qualidade de materiais, Figura 25. Este permite obter imagens semelhantes às de um microscópio ótico de reflexão, possuindo uma gama de ampliação até 18000x, e uma profundidade de campo de 30 µm. Esta técnica apresenta-se normalmente associada à espectroscopia dispersiva de raios X (EDS), que possibilita uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos na superfície dos materiais analisados. A conjugação das técnicas SEM/EDS permite obter imagens tridimensionais da amostra, e mapas de composição dos elementos à superfície da amostra (Monteiro, 2005).

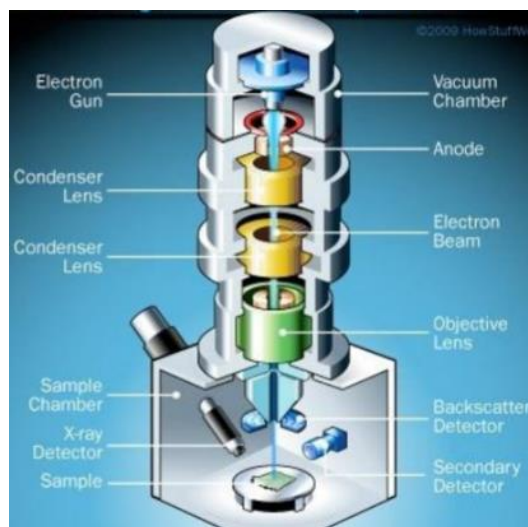


Figura 25 - Esquema dos componentes existentes num SEM.

Esta técnica tem como princípio de funcionamento a incidência de um feixe de elétrons num ponto da superfície da amostra, e a subsequente recolha dos sinais eletrónicos emitidos pelo material, Figura 26. O feixe percorre a superfície da amostra ponto a ponto, linha a linha, e os elétrons secundários ou retrodifundidos pela amostra são detetados por detetores de elétrons, podendo este sinal ser tratado de forma a criar uma imagem pixel por pixel.



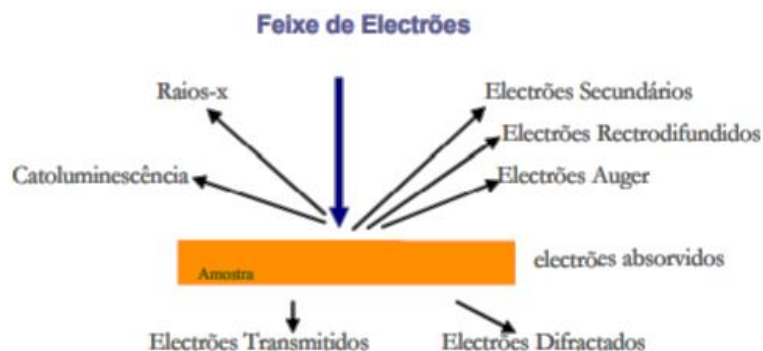


Figura 26 - Tipo de radiações emitidas por uma amostra, quando submetida a um feixe de electrões.

A análise dos diferentes sinais recolhidos pelos detetores permite caracterizar cada ponto da amostra em termos de topografia, número atómico, propriedades cristalinas, composição química elementar, campos magnéticos e orientação cristalina local da amostra (Monteiro, 2005).

Esta técnica foi utilizada nas formulações com 28 dias, e o ensaio foi realizado no Departamento Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, com um equipamento SEM, modelo Hitachi SU-70.



# Capítulo III – Caracterização dos Materiais

## 1. Caulinos

O material geológico usado para a formulação dos geopolímeros são caulinos fornecidos pela empresa MIBAL – Minas de Barqueiros, S.A., tendo esta cedido dois caulinos comerciais, com a designação MIB-A e MIB-C, já com uma seleção granulométrica, fração inferior a 30µm, através de hidrociclones. A escolha destes caulinos deveu-se ao facto de que estes são de origem sedimentar/secundária, com presença de impurezas e com teores de ferro mais elevados, o que lhes confere cores beges a beges amarelados, sendo, por este motivo, considerados caulinos de baixo grau, Figura 27. A presença de impurezas, aliadas à baixa ordem estrutural destes materiais está na origem da reduzida procura, pelas indústrias consumidoras tradicionais, do mesmo. Assim, ao encontrar-se uma aplicação viável para estes materiais traz enormes vantagens para a empresa, sendo que os geopolímeros não acarretam grandes custos de produção.

Estas amostras foram extraídas em forma de caulino bruto da concessão mineira de caulino C-105 – Gandra, situada nas freguesias de Vila Seca e Milhazes, conselho de Barcelos, sendo transportado e tratado nas instalações industriais da MIBAL, situadas em Apúlia – Esposende, na concessão C-54 – Quinta da Antónia.



Figura 27 - Caulinos MIB-A e MIB-C secos e desagregados, e as suas respetivas calcinações às temperaturas 300°, 500° e 750°.

Os caulinos MIB-A e MIB-C, depois de secos numa estufa a 50°C, foram desagregados e calcinados numa mufla durante 4 horas, às temperaturas 300°C, 500°C e 750°C. Na Figura 27 é possível visualizar a diferença de cor entre os dois caulinos ao natural, bem como às diferentes temperaturas de calcinação, sendo de referir que a brancura dos caulinos MIB-A e MIB-C, obtida através do método *Dr. Lange Colorimeter*, é 75-85 e 65-75, respetivamente, sendo estes dados fornecidos na ficha de descrição de cada caulino, presentes no Anexo 1.

Iniciou-se a calcinação aos 750°C graus, sendo esta a temperatura de referência segundo Davidovits (2015). No entanto, desceu-se a temperatura para os 500°C e 300°C para testar se a estas temperaturas o caulino fica suficientemente alterado para o processo de geopolimerização. Sendo que baixando a temperatura aliam-se ganhos energéticos e ambientais.

### 1.1. Enquadramento Geológico

A região NW de Portugal, Entre-Douro-e-Minho, Figura 28, é conhecida pela abundância de granitóides hercínicos, que intruíram e metamorfizaram os sedimentos paleozóicos. Este substrato está parcialmente coberto por vestígios de sedimentação que decorreu durante o Cenozóico terminal, nomeadamente no Pliocénico e Quaternário. Na faixa litoral desta região, ocorrem depósitos de praias antigas e depósitos dunares, sendo que à medida que se entra no interior da região, esta é profundamente retalhada pela rede fluvial, que nos últimos milhões de anos, afloram formações continentais geradas na dependência de sistemas fluviais, sendo testemunhos desta sedimentação os depósitos que ocorrem nas bacias dos rios Minho, Lima e Cávado, incluindo também os depósitos de Alvarães situados entre o rio Lima e Neiva (Alves, 2004).

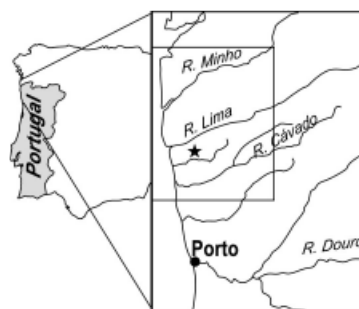


Figura 28 - Localização da região Entre-Douro-e-Minho e do depósito de Alvarães.

Os sedimentos cenozóicos contactam diretamente, por inconformidade, as rochas do substrato, apresentando uma organização de litofácies típica de sistemas fluviais do tipo entrancado, sendo constituídos por uma variedade de sedimentos que vão desde conglomerados com matriz areno-pelítica, a arenitos pelíticos e pelitos (Alves, 2004).

Esta região apresenta cinco ciclos de glipto/sedimentogénese fluvial, Figura 29, sendo que os três primeiros apresentam uma composição sedimentar semelhante, siliciosa e

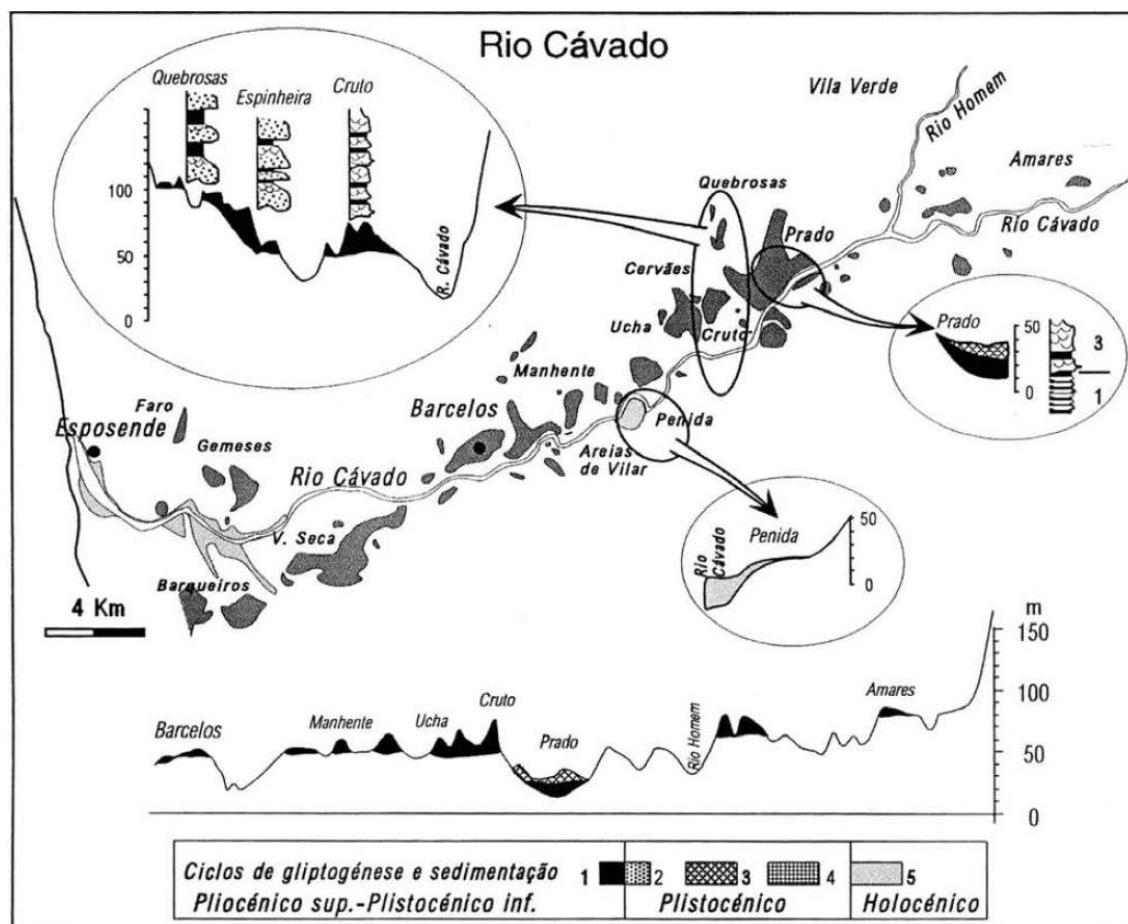


Figura 29 - Depósitos de terraço fluviais da bacia do rio Cávado. Estão representados os perfis dos ciclos de gliptogénese e sedimentação de três locais, bem como um perfil longitudinal da margem direita do rio Cávado entre Amares e Barcelos (Alves & Pereira, 2000).

caulinítica, afetada por alterações diagenéticas que expressam condições favoráveis à meteorização química. A sedimentação do quarto ciclo apresenta um enchimento que contém clastos de rochas e minerais quimicamente alteráveis e/ou com menor grau de alteração, frequentemente caulinite de baixa cristalinidade e interestratificados, entre outros. O último ciclo teve início com o arrefecimento climático do último período glacial, que provocou o ravinamento de um novo talvegue, esvaziando os enchimentos anteriores, resultando nos atuais vales do Entre-Douro-e-Minho (Alves, 2004).

Assim sendo, o depósito mineral do caulino de Gandra, está associado a um depósito de terraços fluviais, gerado pelo antigo curso do rio Cávado, localizado entre Barcelos e Apúlia, estando este representado na Carta Geológica de Portugal na escala 1/50000, folha 5-C, Barcelos, Figura 30, pela unidade geológica  $Q_b^2$ , descrita como depósito de terraço de 45-55m, atribuída ao Plio-Plistocénico (Teixeira & Medeiros, 1969).



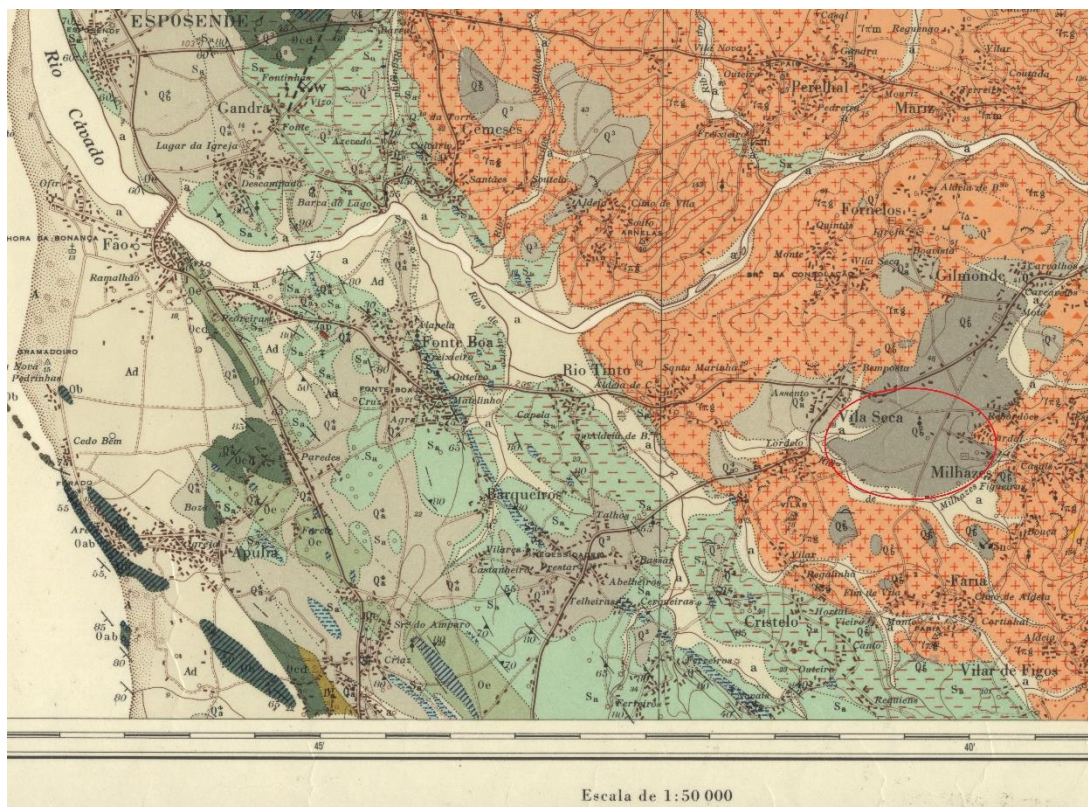


Figura 30 - Excerto da Carta Geológica de Portugal na escala 1/50000 da folha 5-C, Barcelos, com a zona de conceção destacada a vermelho.

Este depósito assenta por não conformidade sobre um soco granítico, “Mancha de Perelhal”, descrito como granito porfiróide de grão grosseiro, e encontra-se parcialmente coberto, ao longo do traçado das principais linhas de água, por depósito de aluviões atuais, unidade geológica *a* (Cortez, 2017).

Os depósitos associados ao rio Cávado foram estudados por (Braga, 1988), tendo esta autora proposto um modelo de estruturação para a zona de Barqueiros. Este modelo foi depois extrapolado, de modo esquemático, aos depósitos que ocorrem a nascente, de modo a ilustrar os depósitos da zona de Vila Seca – Milhazes, citado em (Cortez, 2017).

Segundo, Braga (1988), estes depósitos formaram-se em associação com um processo de deposição sedimentar, na dependência de um curso de água fluvial, que foi controlado por um retículo de acidentes tectónicos com rejuvenescimento local, citado em (Cortez, 2017).

Os terraços fluvias, presentes na área de exploração, apresentam então a seguinte sequência estratigráfica média, do topo para a base, segundo (Cortez, 2017):

- Terra vegetal ~ 0.5m;

- Areia argilosa com caulino ~ 1 m;
- Areia média a grosseira com caulino amarelo a branco ~ 8 m;
- Areia média a grosseira com caulino branco a amarelo ~ 5 a 6 m.

Do ponto de vista mineralógico, ocorre, na amostra de rocha total, quartzo, feldspato, mica, argila e goethite. Na fração < 2 $\mu$ m, a caulinite é dominante, ocorrendo ainda ilite, gibbsite e boehmite (Cortez, 2017).

## **1.2. Análise Mineralógica**

A análise mineralógica das amostras foi realizada, recorrendo à análise de difração de raios X dos agregados não orientados do pó <30 $\mu$ m e do pó <2 $\mu$ m, e à análise de agregados orientados da fração <2 $\mu$ m.

Este método garante resultados precisos e detalhados no que diz respeito à caracterização e qualificação dos minerais que constituem uma argila. Além disto, permite também uma análise rápida, não destrutiva e versátil das amostras. A única desvantagem deste método é que, não se aplica a minerais incipientes e não permite uma quantificação precisa dos minerais presentes numa dada amostra, mas apenas uma semi-quantificação.

Através da difração de raio-X, e com ao auxílio da análise química, é possível identificar os principais minerais, que ocorrem em cada amostra. Os respetivos difratogramas de cada amostra encontram-se no Anexo 2.

Sendo assim, foi possível identificar que, a amostra:

- MIB-A – apresenta caulinite, quartzo, mica-ilite e traços de anatase e goetite;
- MIB-A 300° – apresenta caulinite, quartzo, mica-ilite e traços de anatase e moscovite;
- MIB-A 500° – apresenta quartzo e material amorfo;
- MIB-A 750° – apresenta quartzo, mica-ilite e material amorfo;
- MIB-C – apresenta caulinite, quartzo, mica-ilite e goetite;
- MIB-C 300° – apresenta caulinite, quartzo, mica-ilite e goetite;
- MIB-C 500° – apresenta quartzo e material amorfo;
- MIB-C 750° – apresenta quartzo, mica-ilite e material amorfo.

### 1.3. Composição Química

A análise química dos elementos maiores, menores e traço, dos caulinos, obtidas através da espectrometria de fluorescência de raio-X, encontram-se em detalhe no Anexo 5, sendo apenas aqui apresentados os elementos maiores de interesse para o processo de geopolimerização.

Como se pode ver na Tabela 3, o caulino MIB-A apresenta uma maior concentração de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{TiO}_2$  do que o caulino MIB-C. Este, por outro lado, apresenta maiores concentrações dos restantes óxidos,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ .

As concentrações de todos os óxidos aumentam e a perda ao rubro (LOI) diminui, consoante o aumento da temperatura de calcinação, como era de esperar, uma vez que há perda de água e decomposição do óxido de cálcio e do dióxido de carbono.

*Tabela 3 - Resultado da análise química das amostras para os principais elementos maiores.*

| Amostra         | Elementos Maiores (%) |                         |                         |              |              |                       |                      |                | LOI (%) |
|-----------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|----------------|---------|
|                 | $\text{SiO}_2$        | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{TiO}_2$ |         |
| <b>MIB-A</b>    | 47.341                | 35.805                  | 2.105                   | 0.131        | 0.261        | 0.056                 | 0.892                | 0.504          | 12.510  |
| <b>MIB-A300</b> | 47.516                | 35.214                  | 2.125                   | 0.048        | 0.266        | 0.059                 | 0.935                | 0.504          | 13.050  |
| <b>MIB-A500</b> | 52.095                | 40.392                  | 2.391                   | 0.080        | 0.291        | 0.070                 | 1.009                | 0.552          | 2.810   |
| <b>MIB-A750</b> | 53.211                | 41.075                  | 2.386                   | 0.061        | 0.306        | 0.068                 | 0.958                | 0.562          | 0.940   |
| <b>MIB-C</b>    | 44.915                | 36.113                  | 3.423                   | 0.028        | 0.243        | 0.063                 | 0.897                | 0.473          | 13.540  |
| <b>MIB-C300</b> | 45.898                | 36.709                  | 3.450                   | 0.027        | 0.260        | 0.058                 | 0.961                | 0.488          | 11.850  |
| <b>MIB-C500</b> | 50.021                | 40.998                  | 3.839                   | 0.032        | 0.283        | 0.068                 | 0.974                | 0.538          | 2.880   |
| <b>MIB-C750</b> | 50.425                | 42.147                  | 4.021                   | 0.049        | 0.284        | 0.062                 | 1.027                | 0.565          | 1.010   |

### 1.4. Análise Granulométrica

Através dos resultados da análise granulométrica, Tabela 4, verifica-se que o caulino MIB-C, apresenta maior quantidade de fração argilosa ( $<2\ \mu\text{m}$ ), que o caulino MIB-A. É de notar, que ambos os caulinos foram já alvos de uma seleção granulométrica, através de hidrociclones, com um corte  $<30\ \mu\text{m}$ .

*Tabela 4 - Resultados da análise granulométrica, por tamanho das partículas.*

|              | Análise Granulométrica ( $\mu\text{m}$ ) |       |       |       |       |       |       |        |       |        |
|--------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
|              | $<100$                                   | $<75$ | $<50$ | $<25$ | $<10$ | $<5$  | $<2$  | $<1.5$ | $<1$  | $<0.5$ |
| <b>MIB-A</b> | 98.9%                                    | 98.8% | 97.1% | 84.1% | 70.9% | 51.5% | 44.1% | 33.2%  | 13.7% | 3.4%   |
| <b>MIB-C</b> | 98.2%                                    | 98.7% | 96.1% | 85.8% | 75.9% | 68.8% | 55.7% | 48.5%  | 32.4% | 7.7%   |



### 1.5. Abrasão e Índice de Abrasividade

A abrasividade das argilas depende do tamanho médio, da distribuição dimensional e da forma do grão, bem como do tipo e teor dos minerais tidos como impurezas, podendo estes ser mais ou menos abrasivos.

Como se pode ver na Tabela 5, a amostra MIB-C apresenta o maior valor de abrasão e índice de abrasividade, que se pode dever ao facto deste caulino apresentar maior percentagem de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e maior percentagem de fração  $<2\mu\text{m}$ .

*Tabela 5 - Abrasão e índice de abrasividade para os caulinos MIB-A e MIB-C.*

|              | Abrasão (g) | Índice de Abrasividade |
|--------------|-------------|------------------------|
| <b>MIB-A</b> | 0.0354      | 116.065574             |
| <b>MIB-C</b> | 0.0479      | 157.04918              |

### 1.6. Limites de Consistência: Liquidez e Plasticidade

Através dos resultados dos limites de consistência para os caulinos MIB-A e MIB-C, Tabela 6, verifica-se que estes são altamente plásticos, pois apresentam um índice de plasticidade superior a 15. Verifica-se também que o caulino MIB-C apresenta um maior índice de plasticidade que se deverá à presença de uma maior percentagem de fração argilosa. Os resultados intermédios para a determinação dos limites de consistência estão apresentados no Anexo 6.

*Tabela 6 - Limites de consistência das amostras MIB-A e MIB-C.*

|              | Limites de Consistência |                    |                        |
|--------------|-------------------------|--------------------|------------------------|
|              | Limite de Plasticidade  | Limite de Liquidez | Índice de Plasticidade |
| <b>MIB-A</b> | 45.20                   | 64.70              | 19.50                  |
| <b>MIB-C</b> | 42.94                   | 63.86              | 20.92                  |

## 2. Hidróxido de Sódio

O principal ativador utilizado na formulação dos geopolímeros estudados nesta dissertação foi o hidróxido de sódio (NaOH).

Este ativador pode ser adquirido sob o estado líquido ou sólido, estando o utilizado neste estudo, no estado sólido em forma de pellets. Foi então necessário proceder à sua dissolução em água desmineralizada, antes da mistura e ativação dos caulinos e

metacaulino. Uma vez que o processo de dissolução dá-se sob a forma de uma reação exotérmica, foi necessário esta ser preparada previamente para que a solução retorne à temperatura ambiente, e evite influenciar o processo de geopolimerização e cura dos geopolímeros.

A concentração da solução de hidróxido de sódio utilizada neste trabalho, foi calculada da seguinte forma:

$$\frac{\text{Concentração (g/L)}}{\text{Volume}} \times \frac{1 \text{ mol}}{\text{Massa Molar}} = \text{Molaridade}$$

Foram então necessários 240g de pellets de NaOH, para a obtenção de 1 litro de solução de hidróxido de sódio com 6 mol.

### 3. Silicato de Sódio

O silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) é também utilizado como ativador na formulação de geopolímeros, sendo este composto constituído por óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ). É um material alcalino líquido, viscoso e denso, que é utilizado com a intenção de colmatar algum défice de sílica, bem como acelerar e promover a reação geopolimérica.

# Capítulo IV – Desenvolvimento das Formulações Geopoliméricas

Uma vez que a razão Si:Al controla o tipo de material que é obtido durante a reação de polimerização, é necessário verificar e ajustar esta razão. Para materiais de construção, produzidos a uma maior escala e com um custo de produção mais reduzido, esta razão tem de ser inferior a 3, como já foi referido anteriormente, e como se pode ver na Figura 21.

A solução ativadora usada para a ativação das diferentes amostras foi uma mistura de hidróxido de sódio, NaOH, com uma concentração de 6 mol/L, preparada no laboratório, e silicato de sódio. Foram então utilizados, por cada 100g de amostra uma, solução ativadora composta por 50 mL de hidróxido de sódio (NaOH), e 30 mL de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), que apresenta uma densidade de  $1,35 \text{ g/cm}^3$ , e uma percentagem de  $\approx 27\%$  de  $\text{SiO}_2$  e  $\approx 8\%$  de  $\text{Na}_2\text{O}$ . O rácio Si:Al foi então calculado, tendo em conta os dados presentes na Tabela 7.

Tabela 7 - Óxidos dos precursores e ativadores usados nas formulações e cálculos do rácio Si:Al.

| Formulação  | Precursor        |                                | NaOH 6m          |                                     | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> |                  |                   | Rácio<br>SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------|---|
|             | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | NaOH                                | H <sub>2</sub> O                 | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O |   |
| GeoMIB-A    | 47.34            | 35.81                          | 50               | 12<br>(9.3 de<br>Na <sub>2</sub> O) | 26.33                            | 10.94            | 3.24              | 1.63  |
| GeoMIB-A300 | 47.52            | 35.21                          |                  |                                     |                                  |                  |                   | 1.66  |
| GeoMIB-A500 | 52.10            | 40.39                          |                  |                                     |                                  |                  |                   | 1.56  |
| GeoMIB-A750 | 53.21            | 41.08                          |                  |                                     |                                  |                  |                   | 1.56  |
| GeoMIB-C    | 44.92            | 36.11                          |                  |                                     |                                  |                  |                   | 1.55  |
| GeoMIB-C300 | 45.90            | 36.71                          |                  |                                     |                                  |                  |                   | 1.55  |
| GeoMIB-C500 | 50.02            | 41.00                          |                  |                                     |                                  |                  |                   | 1.49  |
| GeoMIB-C750 | 50.43            | 42.15                          |                  |                                     |                                  |                  |                   | 1.46  |

Para a formulação foram então usados 400g de precursor, 200mL da solução de hidróxido de sódio e 120mL de silicato de sódio, tendo estes componentes sido misturados num agitador mecânico, até se obter uma consistência homogénea. Durante o processo de mistura, não foi acrescentado nenhuma quantidade adicional de água para facilitar a homogeneização, mas notou-se que as formulações dos geopolímeros que usaram os caulinos calcinados a 500° e 750°C apresentaram uma consistência mais espessa, o que era esperado devido à desidroxilação da caulinite.



Figura 31 - Processo de mistura e moldação da amostra MIB-C.

Após a homogeneização das misturas, estas foram transferidas para moldes de borracha, e secas numa estufa à temperatura 50°C, até atingirem consistência suficiente para se poderem desmoldar. As formulações GeoMIB-A, GeoMIB-A 300°, GeoMIB-C e GeoMIB-C 300° permaneceram na estufa durante dois dias, por apresentarem uma consistência mais líquida, e as restantes, GeoMIB-A 500°, GeoMIB-A 750°, GeoMIB-C 500° e GeoMIB-C 750°, apenas um dia.

Depois de secos em estufa, os geopolímeros foram desmoldados e colocados à temperatura ambiente, Figura 32, e verificou-se que as formulações GeoMIB-A, GeoMIB-A 300°, GeoMIB-C e GeoMIB-C 300° apresentam alguma retração e as formulações GeoMIB-A 500°, GeoMIB-A 750°, GeoMIB-C 500° e GeoMIB-C 750° apresentam porosidade visível. A coloração dos geopolímeros, após a secagem, apresentam-se relativamente semelhantes aos seus precursores, presentes na Figura 27. A diferença de coloração entre a parte superior do cubo e o restante corpo deve-se ao facto, de que

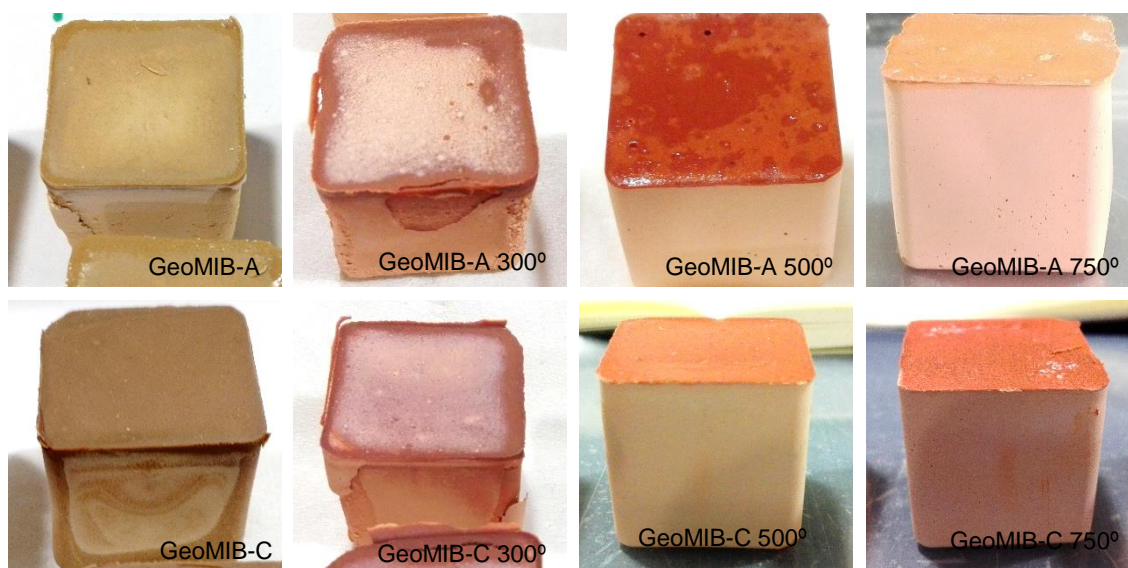


Figura 32 - Aspeto dos geopolímeros após desmoldados.

durante a secagem, a parte superior encontra-se em contacto com o ar, adquirindo assim uma cor mais escura do que o restante corpo.



# Capítulo V – Resultados

## 1. Análise Mineralógica

Foram realizadas análises de difração de raios X, aos geopolímeros com tempo de cura de 28 dias, assim como a um sal formado durante o intervalo de cura dos 7 aos 14 dias na formulação GeoMIB-C, tendo este sido identificado como termonatrite e natron. Nas Figuras 33 e 34 estão representados os difratogramas das formulações, onde é possível verificar que, à medida que a temperatura de calcinação do precursor da formulação aumenta, há um desaparecimento de algumas fases minerais, que acompanha um ligeiro aumento do *background* dos difratogramas, para  $2\theta$  aproximadamente entre os 20 a 35°, que correspondem à presença de material amorfo. As formulações com ausência de calcinação ou calcinação a baixas temperaturas (300°) são constituídas essencialmente por quartzo e filossilicatos (essencialmente caulinite e um pouco de illite), verificando-se por vezes traços de plagioclase e goetite.

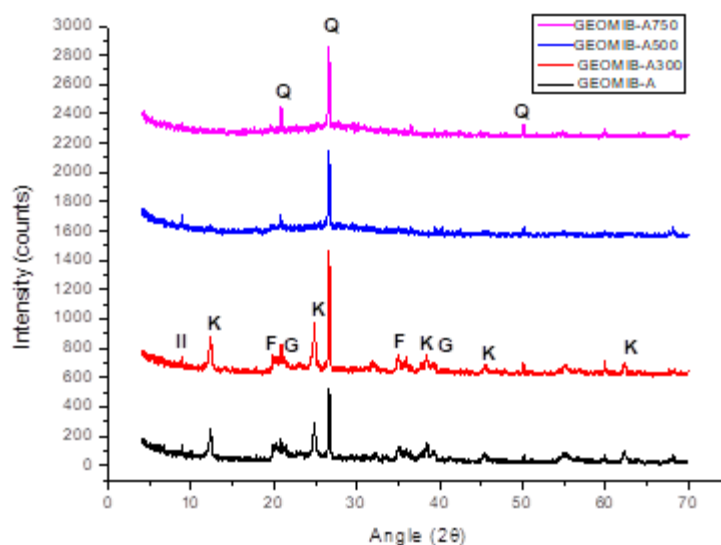


Figura 33 - Difratogramas empilhados das formulações aos 28 dias para o precursor MIB-A. K- caulinite; Q – quartzo; F – feldspato; G – goetite; Il – Illite

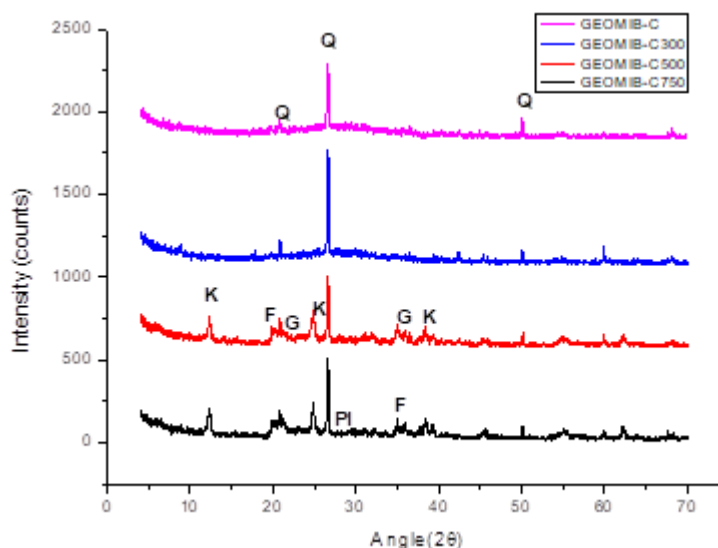


Figura 34 - Difractogramas empilhados das formulações aos 28 dias para o precursor MIB-C. K- caulinite; Q – quartzo; F – feldspato; G – goetite; PI – plagioclase.

## 2. Compressão Uniaxial

A análise da resistência mecânica à compressão dos geopolímeros foi realizada aos 7, 14 e 28 dias de cura, sendo a formulação GeoMIB-C 300° a que apresenta os melhores resultados de compressão para todos os tempos de cura, como se pode ver nas Figuras 35 e 36.

Como se pode verificar, o conjunto de geopolímeros que apresenta os melhores resultados, são os caulinos, sem qualquer tipo de tratamento térmico para beneficiamento pozolânico, e os caulinos que foram calcinados a 300° C. Estes apresentam também um incremento global da resistência com o tempo, apesar das formulações MIB-C's apresentarem um decréscimo aos 14 dias, possivelmente devido à formação de eflorescências, formadas durante os 7 e 14 dias de cura. Aos 28 dias, a resistência mecânica é recuperada, apresentando ligeiros aumentos em relação aos resultados obtidos aos 7 dias.

Das formulações cujos caulinos foram calcinados a 500° e 750° C, a que apresenta o melhor conjunto de resultados é a amostra MIB-A. Estas formulações na sua globalidade apresentam um decréscimo de resistência com o decorrer do tempo. A baixa resistência mecânica destas formulações pode-se, também, dever ao facto de estas apresentarem porosidade visível, uma vez que quanto maior a porosidade menor é a resistência mecânica.



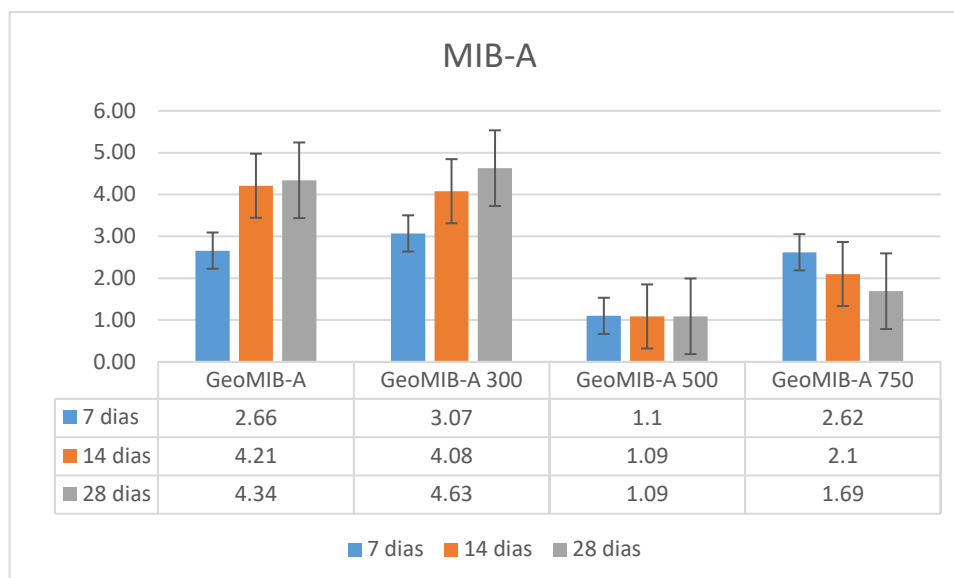


Figura 35 - Resultados das compressões uniaxiais das formulações MIB-A's para os 7, 14 e 28 dias.

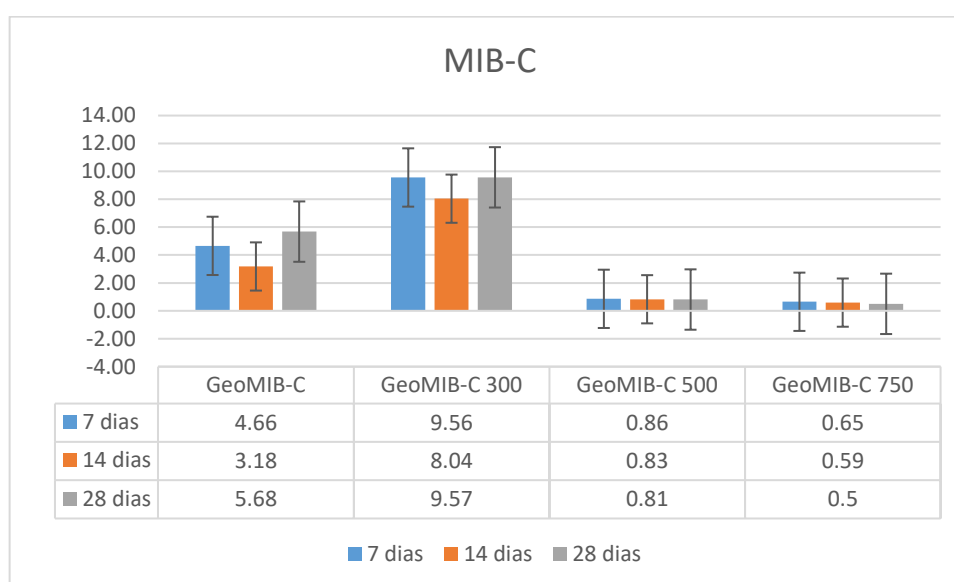


Figura 36 - Resultados das compressões uniaxiais das formulações MIB-C's para os 7, 14 e 28 dias.

### 3. Absorção de água

Os ensaios de absorção de água por imersão foram realizados nos períodos de cura de 7, 14 e 28 dias. Nas Figuras 38, 39 e 40, estão representados os gráficos da variação da percentagem de absorção de água de todas as formulações para cada tempo de cura. Em anexo encontram-se também apresentadas as variações de absorção de água para cada formulação nos diferentes tempos de cura, sendo possível nestes gráficos verificar-se melhor os ganhos, ou perdas de massa que podem ocorrer devido à desagregação durante

o ensaio, bem como comparar se existe melhorias na absorção de água para os diferentes tempos de cura na mesma formulação.

Como é possível observar nos gráficos presentes nas Figuras 38, 39 e 40, existem dois grupos de resultados. As formulações que tiveram como precursores os caulinos naturais ou calcinados a 300°C, apresentam o melhor grupo de resultados do ponto de vista da menor percentagem de absorção de água, sendo que neste grupo, os resultados aos 60 minutos são sempre inferiores a 10% em todos os tempos de cura. As restantes formulações apresentam valores sempre superiores a 25%.

Nas formulações que usaram precursores calcinados acima de 500°C, grande parte da água absorvida é assimilada nos primeiros 10 minutos do ensaio, tendendo a absorção a estabilizar no restante tempo.

Do ponto de vista de menor absorção de água, as formulações que apresentam os melhores resultados em todos os tempos de curas, são as formulações GeoMIB-A e GeoMIB-A300, sendo a absorção de água, sempre inferior a 5%.

Em termos de variação de massa devido à desagregação, como é possível verificar nos gráficos presentes no Anexo 6, as formulações que apresentam perda de massa durante o ensaio, são as GeoMIB-A, GeoMIB-A300, GeoMIB-C e GeoMIB-C 300. As formulações GeoMIB-A e GeoMIB-C, são as que apresentam variações de massa, mais significativas, e especialmente no tempo de cura 7 dias e 14 dias, respetivamente. No entanto, é de referir que a perda de massa evidenciada, deve-se à fragilidade das zonas onde ocorreu retração, sendo que na formulação GeoMIB-C ensaiada aos 14 dias, a perda de massa deveu-se também à formação dos sais termonatrite e natron, durante o intervalo de cura dos 7 aos 14 dias, o que originou uma fragilidade da estrutura, promovendo assim a desagregação da amostra durante o ensaio, Figura 37.

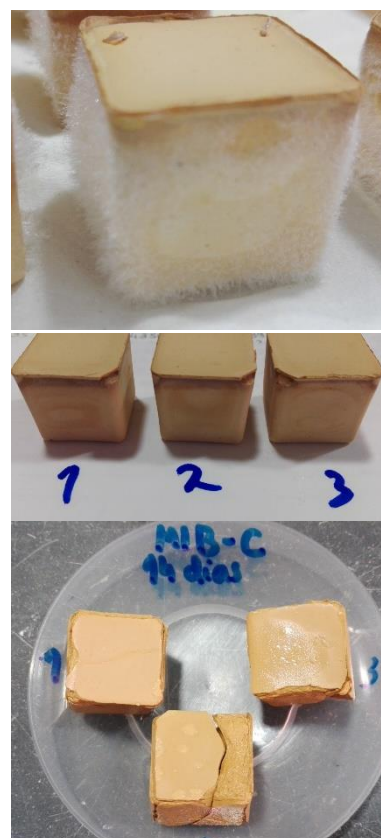


Figura 37 – Sal formado em alguns dos provetes da formulação GeoMIB-C. Provetes antes e após ensaio de absorção de água aos 14 dias.

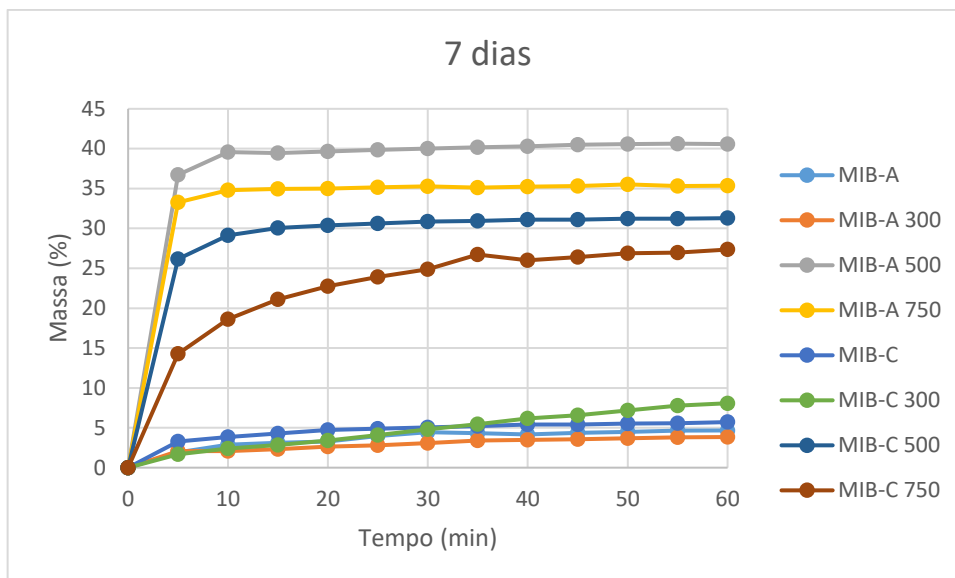


Figura 38 - Absorção de água aos 7 dias após a formulação.

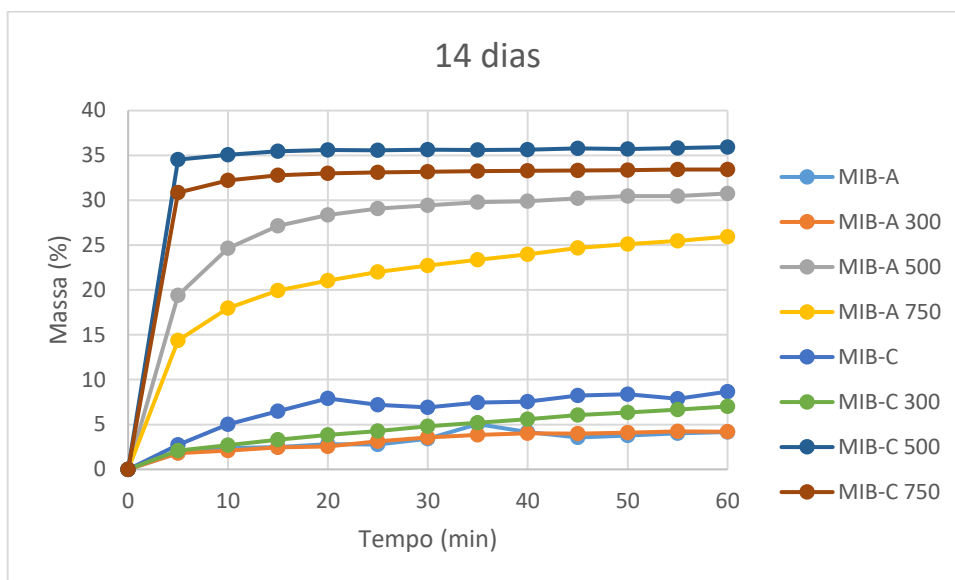


Figura 39 - Absorção de água aos 14 dias após a formulação.

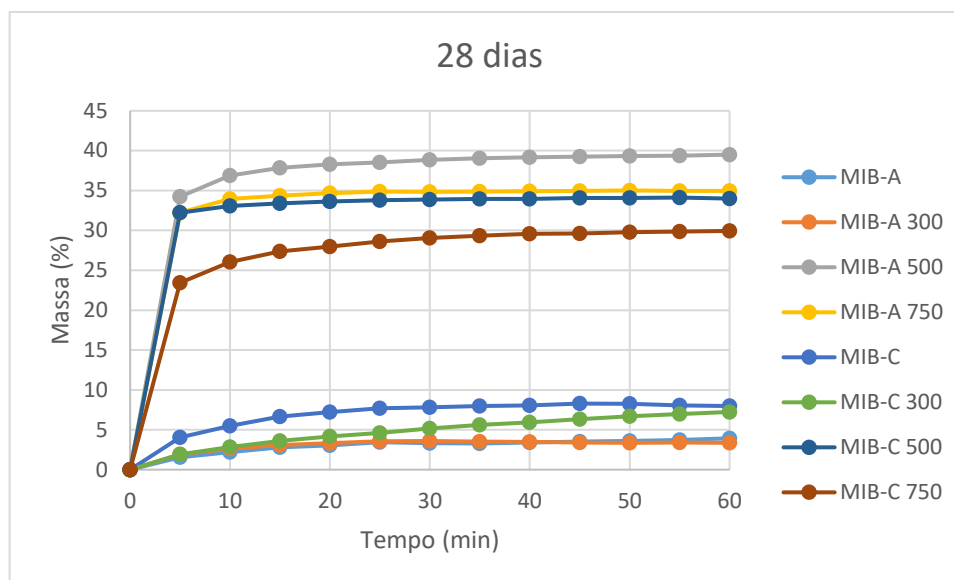


Figura 40 - Absorção de água aos 28 dias após a formulação.

#### 4. SEM

Nas Figuras 41 e 42 estão apresentadas diferentes imagens obtidas no SEM/EDS. Todas as formulações de geopolímeros foram analisadas aos 28 dias no microscópio eletrónico de varrimento. No entanto, aqui estão apresentadas as imagens escolhidas para mostrar alguns aspetos particulares da microestrutura destas formulações, bem como as principais diferenças entre as formulações encontradas através deste método de análise. Assim sendo, na Figura 41 b) apresenta-se um aspeto particular que foi encontrado nas amostras em que o caulino foi previamente calcinado a 750° C, que é a formação destas “agulhas” que se podem ver na imagem, cuja composição é sobretudo Al e Si, como se comprova com o EDS.

Em todas as formulações foi possível observar a presença de poros que estão sobretudo relacionados com a própria manufatura destes materiais (Figura 41 a) e Figura 42 a)).

As Figuras 41 a) e 42 a), permitem ainda a observação da diferença na estrutura global dos geopolímeros desenvolvidos. Assim sendo, verifica-se que a estrutura com os caulinos calcinados abaixo temperaturas (300°C) ou com ausência de calcinação a estrutura é mais homogénea e compacta, Figura 42 a). Já na imagem da Figura 41 a) verifica-se que para os geopolímeros com caulinos calcinados a temperaturas mais elevadas (750°C) a estrutura é mais heterogénea e menos compacta, o que não quer dizer que este cenário se altere à medida do decorrer do tempo de cura. É por isto que estes materiais devem continuar a ser estudados à medida que o tempo de cura aumenta.

Na Figura 42 b) pretende-se sobretudo mostrar a presença das fases amorfa e cristalina presentes nestes materiais, tal como o esperado.

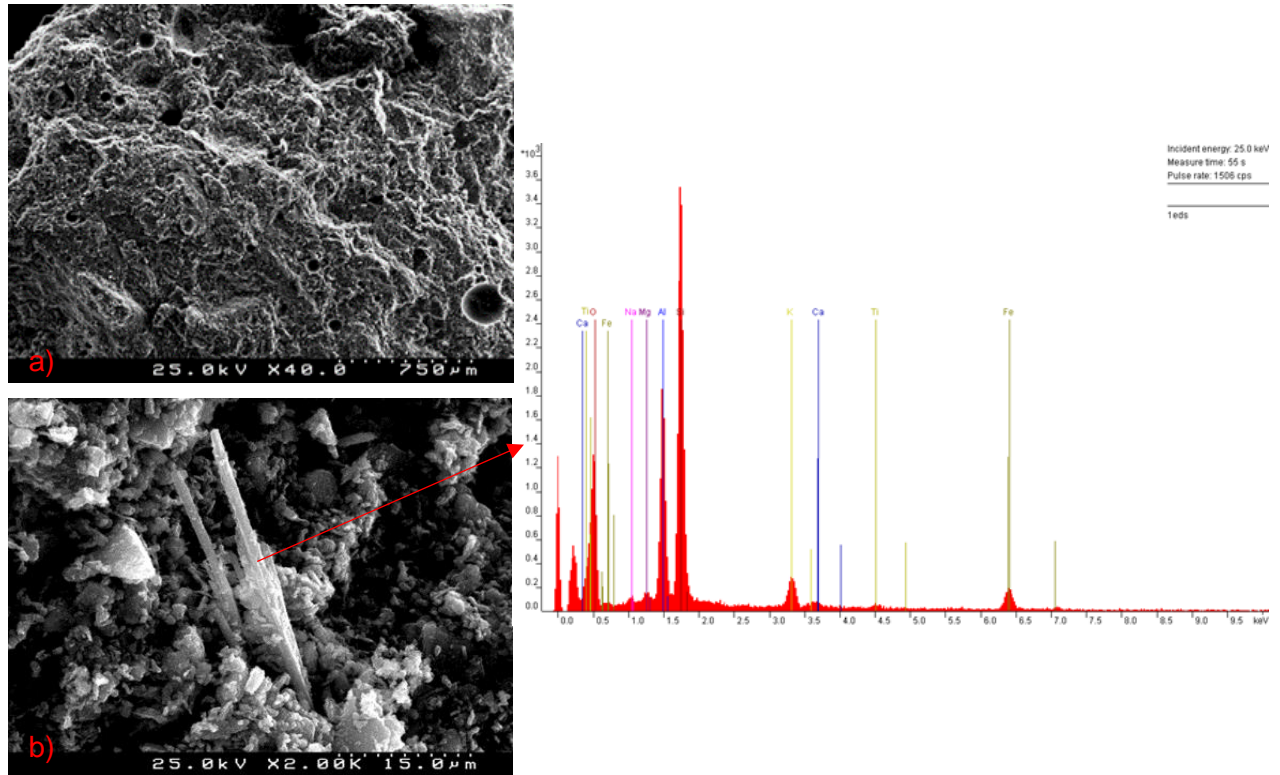


Figura 41 - Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação GeoMIB-A 750.

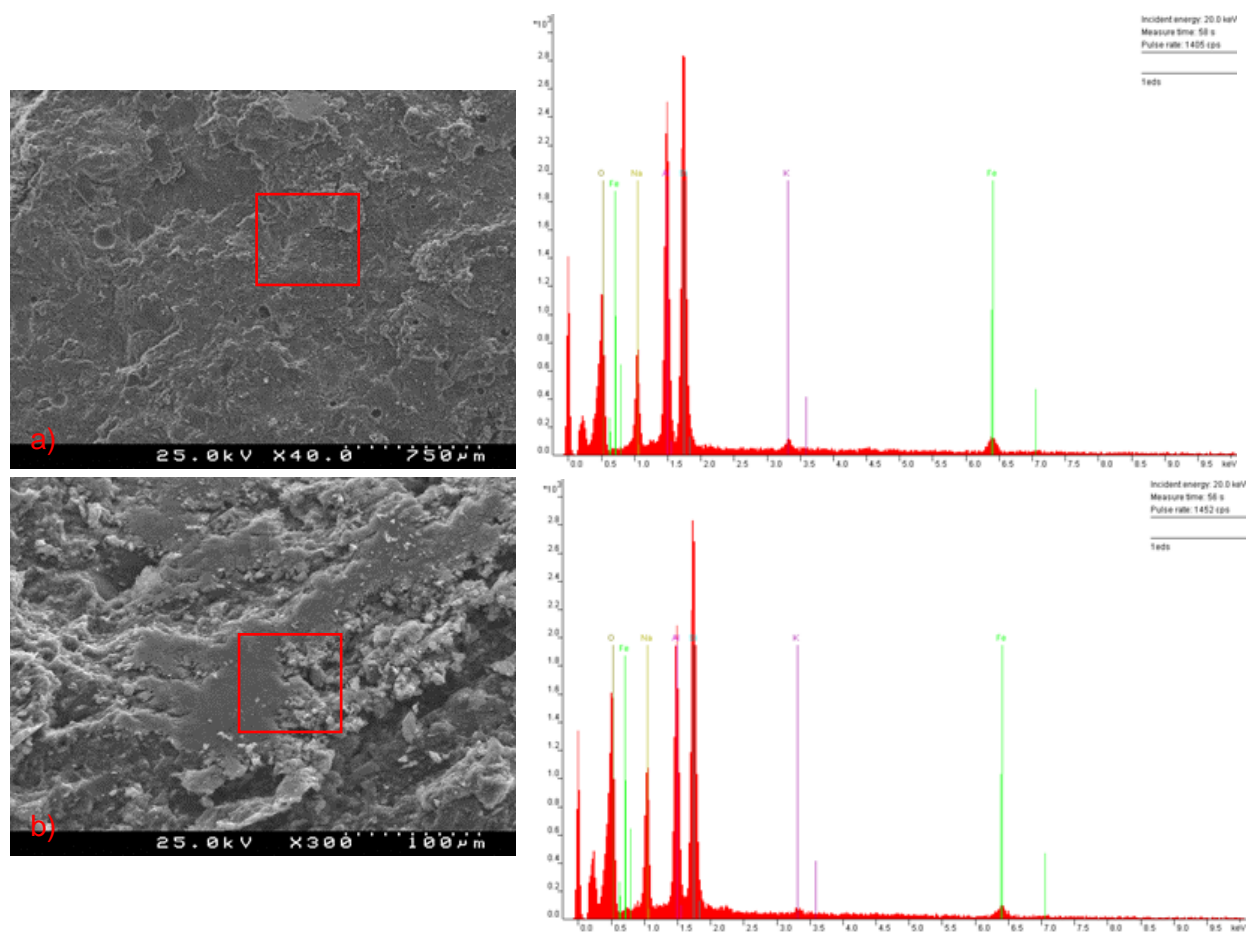


Figura 42 – Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação GeoMIB-C 300.

## Capítulo VI – Interpretação de Resultados

As formulações GeoMIB-C e GeoMIB-C 300, apresentam melhores resultados de resistência à compressão uniaxial, do que as formulações semelhantes onde foi utilizado o caulino MIB-A. Isto poderá dever-se ao facto de que o caulino MIB-C apresentar uma maior percentagem de granulometria inferior a 2  $\mu\text{m}$ , por consequência, um maior número de partículas argilosas, nomeadamente, caulinite, o que influencia a capacidade de atuação do NaOH no processo de geopolimerização.

É de notar também que apesar de as formulações GeoMIB-A e GeoMIB-A 300 apresentarem um rácio de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  maior do que as formulações GeoMIB-C e GeoMIB-C 300. Isto não significa que estas formulações apresentem maior resistência à compressão, sugerindo assim que a granulometria do precursor tem grande influência no processo de geopolimerização.

De forma a perceber e correlacionar os resultados obtidos, foram também calculados outros rácios, que segundo os autores abaixo enunciados, influenciam os resultados de compressão e absorção de água. Os rácios apresentados na Tabela 8, foram calculados tendo como base os dados apresentados na Tabela 7.

*Tabela 8 - Outros rácios que influenciam a estrutura geopolimérica.*

| Formulação  | $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ | $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ |
|-------------|--------------------------------------|---|------------------------------------|--|--|-----------------------------------|
| GeoMIB-A    | 1.63                                 | 0.35  | 0.22                               | 2.13                                       | 6.06                                     | 1.31                              |
| GeoMIB-A300 | 1.66                                 | 0.36  | 0.22                               | 2.17                                       | 6.06                                     | 1.31                              |
| GeoMIB-A500 | 1.56                                 | 0.31  | 0.20                               | 1.89                                       | 6.05                                     | 1.21                              |
| GeoMIB-A750 | 1.56                                 | 0.31  | 0.20                               | 1.86                                       | 6.05                                     | 1.19                              |
| GeoMIB-C    | 1.55                                 | 0.35  | 0.23                               | 2.11                                       | 6.06                                     | 1.37                              |
| GeoMIB-C300 | 1.55                                 | 0.34  | 0.22                               | 2.08                                       | 6.06                                     | 1.34                              |
| GeoMIB-C500 | 1.49                                 | 0.31  | 0.21                               | 1.86                                       | 6.05                                     | 1.25                              |
| GeoMIB-C750 | 1.46                                 | 0.30  | 0.21                               | 1.81                                       | 6.05                                     | 1.24                              |

Segundo Duxson, et al. (2005), obtém-se maiores forças mecânicas para maiores rácios de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  e maiores porosidades para menores rácios de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ , tendo também constatado que entre os rácios 1.4 e 1.65 existe uma mudança da estrutura, mudando de uma estrutura porosa, para uma mais homogênea. O mesmo também conclui que a porosidade aumenta para maiores rácios de  $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ . Assim sendo, as formulações encontram-se todas dentro do intervalo [1.4 ; 1.65], com a exceção da formulação GeoMIB-A 300, que apresenta o rácio 1.66. Ou seja, a formulação utilizada não foi a melhor para a

obtenção de boas resistências ou altas absorções de água. As formulações que apresentam menores raios de  $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ , são na verdade as que apresentam maior porosidade e absorção, o que contraria as conclusões de Duxson, et al. (2005), assim como as de (Okada, et al., 2009). Segundo este autor, o volume de poros, e por consequência a capacidade de absorção de água, é influenciada pelo aumento do raio  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , no entanto este afirma também que o raio  $\text{N}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  colmata ligeiramente a influência do raio  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ .

O raio  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  possibilita também a obtenção de uma maior força mecânica e uma maior densidade (Wang, Lia, & Yan, 2005). Contudo a diferença presente nas formulações não será suficiente para justificar a grande diferença entre os resultados obtidos.

A viscosidade da solução ativadora influencia a reatividade da reação, bem como a força mecânica dos geopolímeros, sendo esta máxima entre os raios de  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$  de 9 a 14, sendo no entanto de referir que este intervalo foi considerado para um caulino calcinado a  $850^\circ\text{C}$  (Bourlon, 2010) citado em (Cantarel, Motooka, & Yamagishi, 2017). Nas formulações usadas, este raio é sempre 6.06, uma vez que nunca foi acrescentada água durante a mistura, encontrando-se então o valor usado na formulação dos caulinos calcinados a maiores temperaturas abaixo, do intervalo considerado ideal para a obtenção de boas resistências à compressão uniaxial.

Os resultados de resistência à compressão uniaxial e absorção de água das formulações GeoMIB-A 500, GeoMIB-A 750, GeoMIB-C 500 e GeoMIB-C 750, não são os esperados tendo em conta que, usaram precursores calcinados acima dos  $500^\circ\text{C}$ , temperatura a partir da qual o processo de desidroxilação passa a ser permanente, e possuindo assim uma maior capacidade de reatividade pozolânica, favorecendo então o processo de geopolimerização. Os raios destas formulações não apresentam diferenças significativas, comparados com as restantes formulações, que justifiquem a diferença dos resultados. Assim sendo, os resultados destas formulações poderão ser devidos ao facto de aquando da mistura e moldação, estas formulações se apresentarem bastante viscosas devido à desidroxilação do caulino e à iniciação do processo de geopolimerização. Este processo origina uma reação exotérmica, dificultando assim a moldação das formulações, o que permitiu a formação de uma maior quantidade de poros, sendo estes visíveis a olho nu. Pode-se então alegar que as formulações cujo precursor seja calcinado acima de  $500^\circ\text{C}$ , teriam beneficiado da adição de água, podendo assim encontrar-se mais próximas do raio proposto por Bourlon (2010).



Os resultados obtidos para as resistências à compressão uniaxial para as formulações onde foram utilizados os precursores calcinados acima de 500°C, estão também de acordo com os resultados obtidos por Rowles & O'Connor (2003), onde como se pode verificar na Figura 43, os resultados de compressão para baixos raios de Si:Al e Na:Al, apresentam também baixas resistências. Quanto à absorção de água observada nestas formulações, esta apresenta valores entre 25% a 40%, sendo estes valores bastante altos, tendo em consideração os valores conseguidos por Nmiri, Hamdi, Yazoghli-Marzouk, Duc, & Srasra (2017), sendo que estes obtiveram uma absorção de água de 15.9%, num geopolímero formulado com caulino calcinado a 700°C e ativado com 5 mol de NaOH, tendo sido também obtido uma baixa compressão uniaxial, 4.1 MPa, aos 28 dias.

| Si:Al | Na:Al   |        |          |          |         |          |
|-------|---------|--------|----------|----------|---------|----------|
|       | 0.51    | 0.72   | 1.00     | 1.29     | 1.53    | 2.00     |
| 1.08  | 0.40(2) | 2.2(3) | 4.4(7)   | —        | —       | —        |
| 1.5   | —       | 6.2(5) | 23.4(2)  | —        | 19.8(8) | —        |
| 2.0   | —       | —      | 51.3(13) | 53.1(10) | —       | 11.8(16) |
| 2.5   | —       | —      | —        | 64(3)    | 49(3)   | —        |
| 3.0   | —       | —      | —        | —        | 2.6(2)  | 19.9(7)  |

Figura 43 – Resultados de compressão obtidos por (Rowles & O'Connor, 2003) para diferentes raios de Si:Al e Na:Al.

Quanto aos resultados obtidos pelas formulações GeoMIB-A e GeoMIB-C para a compressão uniaxial, estas apresentam bons resultados, quando comparadas aos resultados obtidos por Heah, et al. (2011) e Heah, et al. (2012), sendo que em ambos os trabalhos usaram para ativação 8 mol de NaOH e, tendo como cura 2 dias a 60°C, e 1 dia a 80°C, onde o molde é submetido a compactação mecânica e só depois colocado a secar, respetivamente.

Em trabalhos realizados por Diop, Grutzeck, & Molez (2011), foram estudados o desempenho de tijolos formados com argilas naturais e calcinadas, onde os raios Si:Al variam entre 2 a 4, e a ativação foi feita com concentrações de 4, 8 e 12 mol de NaOH. Os tijolos foram moldados com o auxílio de compactação hidráulica, e deixados a descansar durante a noite “soaking”, e só depois colocados a secar a 40°C, com 60% de humidade relativa. Os resultados obtidos nesta experiência encontram-se na Figura 44, podendo-se verificar, que apesar das condições de ativação e cura, não serem semelhantes, para as baixas concentrações de ativação os

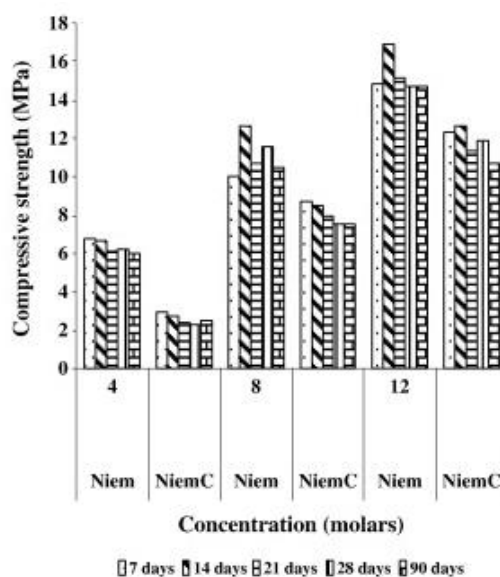


Figura 44 - Resistências à compressão dos tijolos formulados por Diop, Grutzeck, & Molez, (2011).

resultados obtidos neste ensaio são aproximados aos obtidos por Diop, Grutzeck, & Molez (2011) para 4 mol de NaOH aos 28 dias, sendo possível verificar também que para baixas concentrações de ativação, argilas calcinadas não apresentam boas resistências à compressão, considerando as suas semelhantes não calcinadas.

De forma a perceber a potencialidade dos resultados de compressão obtidos pelas diferentes formulações, encontram-se na Tabela 9, possíveis aplicações na construção civil encontradas na literatura. Estão marcadas com um “X”, as formulações que se encontram dentro dos requisitos de compressão necessários a cada aplicação.

Tabela 9 - Possíveis aplicações para os geopolímeros formulados, tendo em conta as resistências de compressão obtidas.

| Referência   | Aplicação   | MPa             | GeoMI<br>B-A | GeoMIB-<br>A300 | GeoMIB-<br>A500 | GeoMIB-<br>A750 | GeoMIB<br>-C | GeoMIB-<br>C300 | GeoMIB-<br>C500 | GeoMIB-<br>C750 |
|--|---|-----------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>(Veiga, 2005)</b>   | Argamassa de substituição e reabilitação                | Reboco exterior | 0.4-2.5      |                 | X               | X               |              |                 | X               | X               |
|  |   | Reboco interior | 0.4-2.5      |                 | X               | X               |              |                 | X               | X               |
|  |   | Juntas          | 0.6-3        |                 | X               | X               |              |                 | X               |                 |
|  | Rebocos para edifícios correntes                        | CS I            | 0.4-2.5      |                 | X               | X               |              |                 | X               | X               |
|  |   | CS II           | 1.5-5        | X               | X               | X               |              |                 |                 |                 |
|  |   | CS III          | 3.5-7.5      | X               | X               |                 | X            |                 |                 |                 |
|  |   | CS IV           | ≥6           |                 |                 |                 |              | X               |                 |                 |
| <b>NP EN 459<br/>citado em<br/>(Silva, 2014)</b>             | Cal hidráulica  | HL2 e NHL2      | 2-7          | X               | X               |                 | X            |                 |                 |                 |
|  |   | HL3.5 e NHL3.5  | 3.5-10       | X               | X               |                 | X            | X               |                 |                 |
|  |   | HL5 e NHL5      | 5-15         |                 |                 |                 | X            | X               |                 |                 |
| <b>NBR 6136<br/>citado em<br/>(Neto, 2006)</b>               | Blocos em paredes externas sem revestimento             | ≥ 6             |              |                 |                 |                 |              | X               |                 |                 |
|  | Blocos em paredes internas ou externas com revestimento | ≥ 4.5           |              | X               |                 |                 | X            | X               |                 |                 |
| <b>ASTM C 270<br/>citado em<br/>(PCA, 2002)</b>              | Argamassa Tipo O  | ≥ 2.4           | X            | X               |                 |                 | X            | X               |                 |                 |
|  | Argamassa Tipo N  | ≥ 5.2           |              |                 |                 |                 | X            | X               |                 |                 |
| <b>NBR 8491/2012<br/>citado em<br/>(Perius et al., 2016)</b> | Tijolo solo-cimento                                     | ≥ 2             | X            | X               |                 |                 | X            | X               |                 |                 |



# Considerações Finais

## 1. Conclusão

Através dos resultados obtidos para as compressões, e tendo em consideração formulações semelhantes publicadas na literatura, conclui-se que os caulinos usados evidenciam melhorias nos ganhos em resistência à compressão das formulações, podendo-se então admitir que, estes devido ao seu baixo grau, serão mais indicados para o uso em geopolímeros, cujo precursor não seja tratado termicamente ou tenha um tratamento que não promova a desidroxilação da caulinite. Evidentemente, que poderão ser também usados, com tratamento térmico, mas neste trabalho não foi possível evidenciar se existem melhorias de resultados com estes materiais calcinados. Contudo, variando a concentração da solução NaOH, poderão obter-se melhores resultados para as resistências mecânicas. Todavia, o mais valioso e benéfico dos caulinos de baixo grau e sem tratamento térmico foi terem-se obtido geopolímeros com boas características e potencial de virem a ser usados como materiais de construção sustentáveis, ou seja, com baixo custo de produção, baixo consumo energético e reduzida libertação de dióxido de carbono durante a sua produção.

Há que referir que, caso se pretenda uma manipulação da cor dos geopolímeros obtidos, tratamentos térmicos podem ser necessários

Conclui-se então que caulinos com menor grau de cristalinidade beneficiam o processo de geopolymerização, por apresentarem uma maior desorganização estrutural, o que beneficia o processo de dissolução e obtenção do gel polimérico.

## 2. Trabalhos futuros

Na continuidade dos trabalhos já realizados no âmbito desta dissertação, e tendo em vista um estudo mais aprofundado da aplicação deste tipo de caulinos nos geopolímeros, seria motivo de interesse desenvolver os seguintes estudos:

- Averiguar as propriedades e o comportamento deste tipo de caulinos em ativações com diferentes concentrações, bem como verificar se o silicato de sódio é um ativador essencial para a formação de geopolímeros com estes precursores, pois este tipo de ativador apresenta maiores custos financeiros e ambientais;

- Seria também de interesse continuar a estudar o processo de geopolimerização nos caulinos calcinados a 300°C, uma vez que durante a realização desta dissertação, não foram encontradas publicações que utilizassem como precursor caulino calcinado a esta temperatura, e verificou-se grande potencialidade no uso desta temperatura mais baixa;
- De forma a concluir e apurar se estes geopolímeros, aqui estudados, apresentam aplicações práticas na indústria dos materiais de construção, como as sugeridas na Tabela 9, é necessário verificar se estes materiais apresentam as características normalizadas, para a sua devida aplicação.

## Referências

- Aagard, P., & Helgeson, H. C. (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, 282, 237-285.
- Al-Ani, T., & Sarapää, O. (2008). Clay and Clay Mineralogy: Physical - Chemical Properties and Industrial Uses. *Geologian Tutkuskeskus*. Obtido de [http://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/m19\\_3232\\_2008\\_41.pdf](http://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/m19_3232_2008_41.pdf)
- Alberti, A., Colella, C., Oggiano, G., Pansini, M., & Vezzalini, G. (1994). Zeolite production from waste kaolin containing materials. *Materials Engineering*, 5, 145-158.
- Alves, M. I. (2004). *A sedimentação fluvial cenozóica na região do Entre-Douro-e-Minho (NW de Portugal)*. Porto: Faculdade de Letras da Universidade do Porto. Obtido de <http://hdl.handle.net/1822/34897>
- Alves, M. I., & Pereira, D. I. (2000). *A sedimentação e a gliptogénese no registo cenozóico continental do Minho (NW Portugal)*. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia. Departamento de Ciências da Terra. Obtido de <http://hdl.handle.net/10362/4696>
- Andrade, A. I. (1990). Aspectos práticos da determinação quantitativa dos elementos maiores em rochas, por espectrometria de fluorescência de raios X. *Geociências, Revista da Universidade de Aveiro*, 5 (2), 91-118.
- Bailey, S. W. (1980). Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. *American Mineralogist*, 65, 1-7. Obtido de <http://nrmima.nrm.se/clays.pdf>
- Bakharev, T. (2006). Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 36, 1134-1147. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.022>
- Barbosa, V. F., & MacKenzie, K. J. (2003). Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Materials Research Bulletin*, 38, 319-331. Obtido de [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)01022-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)01022-X)

- Bastidas, D. M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., & González, J. A. (2008). A study on the passive state stability of steel embedded in activated fly ash mortars. *Corrosion Science*, 50, 1058-1065. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.016>
- Besson, H., Caillère, S., & Henin, S. (1969). Conditions de préparation de l'hydrosadalite à basse température. *C. Rend. Acad. Sci.*, D269, 1367.
- Borchert, W., & Keidel, J. (1949). *Heidelb. Beitr. z. Min. u. Petr.*, 1, 2.
- Bourlon, A. (2010). *Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers*. Tese de Doutorado, Université Pierre et Marie Curie, Paris. Obtido de <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00555812>
- Braga, M. A. (1988). *Areias e depósitos associados da bacia de drenagem do Rio Cávado*. Universidade do Minho.
- Breck, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. New York: John Wiley & Sons.
- Buhl, J.-C. (1991). Synthesis and characterization of the basic and non-basic members of the cancrinite-natrodavyne family. *Thermochimica Acta*, 178, 19-31.
- Cantarel, V., Motooka, T., & Yamagishi, I. (2017). *Geopolymers and Their Potential Applications in the Nuclear Waste Management Field - A Bibliographical Study*. Japan Atomic Energy Agency. Obtido de <https://jopss.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Review-2017-014.pdf>
- Cortez, J. A. (2017). *Plano de Lavra: Concessão nº C-105 - Gandra*. MIBAL.
- Davidovits, J. (1979). Synthesis of New High-Temperature Geo-Polymers for Reinforced Plastics/Composites. *SPE PACTFC 79, Society of Plastic Engineers*, 151-154.
- Davidovits, J. (1987). Ancient and modern concretes: what is the real difference. *Concrete International*, 23-38.
- Davidovits, J. (1988). Geopolymer Chemistry and Properties. *Proceedings of 1988 Geopolymere Conference*, 1, pp. 25-48.



- Davidovits, J. (1991). Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *Journal Thermal Analysis*, 37, 1633-1656. Obtido de [https://www.geopolymer.org/fichiers\\_pdf/J\\_THERMAL.pdf](https://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/J_THERMAL.pdf)
- Davidovits, J. (1994). Properties of Geopolymer Cements. *Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, (pp. 131-149). Kiev, Ukraine. Obtido de [https://www.geopolymer.org/fichiers\\_pdf/KIEV.pdf](https://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/KIEV.pdf)
- Davidovits, J. (1999). Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology. *Proceedings of the Second International Conference Geopolymère*, (pp. 9-40). Saint-Quentin, France.
- Davidovits, J. (2005). Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. *Proceedings of 2005 geopolymere conference.*, 1, pp. 9-15. Obtido de [https://books.google.pt/books?id=wIFo7L\\_zO8AC&hl=pt-PT&source=gbs\\_navlinks\\_s](https://books.google.pt/books?id=wIFo7L_zO8AC&hl=pt-PT&source=gbs_navlinks_s)
- Davidovits, J. (2015). False Values on CO2 Emission for Geopolymer Cement/Concrete. *Scientific Papers, Technical Paper #24, Geopolymer Institute Library*. Obtido de [http://www.geopolymer.org/fichiers\\_pdf/False-CO2-values.pdf](http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/False-CO2-values.pdf)
- Davidovits, J. (2015). *Geopolymer chemistry and applications*. Saint-Quentin, France: Institut Géopolymère.
- Davidovits, J., & Morris, M. (1988). *The Pyramids, an Enigma Solved*. New York: Dorset Press.
- Davidovits, J., & Sawyer, J. L. (1985). *U.S. Patente N° No. 4,509,985; EP No. 0153097*.
- Deja, J., & Malolepsy, J. (1989). Resistance to chlorides. *ACI SP*, 114, 1547-1564.
- Diop, M. B., Grutzeck, M. W., & Molez, L. (2011). Comparing the performances of bricks made with natural clay and clay activated by calcination and addition of sodium silicate. *Applied Clay Science*, 172-178. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.08.005>

Dudzik, Z., & Kowalak, S. (1974). Preparation of zeolites of faujasite type from kaolinite. *Przemysł Chemiczny*, 53, 616-618.

Duxson, P. (2009). Geopolymer precursor design. Em J. L. Provis, & J. S. van Deventer, *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications* (pp. 37-49). Cambridge, UK: Woodhead. Obtido de [https://www.academia.edu/34232666/Geopolymers\\_Structures\\_Processing\\_Properties\\_and\\_Industrial\\_Applications](https://www.academia.edu/34232666/Geopolymers_Structures_Processing_Properties_and_Industrial_Applications)

Duxson, P., & Van Deventer, J. S. (2009). Commercialization of geopolymers for construction - opportunities and obstacles. Em P. Duxson, & J. S. Van Deventer, *Geopolymers : structure, processing, properties and industrial applications*. (pp. 379-400). Woodhead Publishing. Obtido de [https://www.academia.edu/34232666/Geopolymers\\_Structures\\_Processing\\_Properties\\_and\\_Industrial\\_Applications](https://www.academia.edu/34232666/Geopolymers_Structures_Processing_Properties_and_Industrial_Applications)

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & van Deventer, J. S. (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917–2933. Obtido de [https://www.researchgate.net/profile/Ana\\_Fernandez-Jimenez/publication/284679799\\_AAS\\_technology\\_The\\_current\\_state\\_of\\_the\\_art\\_J/links/570abba708ae2eb9421fdd1d.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Ana_Fernandez-Jimenez/publication/284679799_AAS_technology_The_current_state_of_the_art_J/links/570abba708ae2eb9421fdd1d.pdf)

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J., Lukey, G. C., Palomo, A., & van Deventer, J. (2006). AAS technology: The current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42, 2917-2933. Obtido de [https://www.researchgate.net/publication/284679799\\_AAS\\_technology\\_The\\_current\\_state\\_of\\_the\\_art\\_J](https://www.researchgate.net/publication/284679799_AAS_technology_The_current_state_of_the_art_J)

Duxson, P., Mallicoat, S. W., Lukey, G. C., Kriven, W. M., & van Deventer, J. S. (2007). The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 292, 8-20. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.044>

Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., & van Deventer, J. S. (2007). The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cement and Concrete*

- Research*, 37, 1590-1597. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M., & van Deventer, J. S. (2005). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269, 47-58. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Separovic, F., & van Deventer, J. S. (2005). <sup>29</sup>Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir*, 3028-3036.
- El-Diadamony, H., Amer, A. A., Sokkary, T. M., & El-Hoseny, S. (2018). Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. *HBRC Journal*, 14, 150-158. Obtido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1687404815000486>
- Feret, R. (1939). Slags for the manufacture of cement. *Rev Mater Constr Trav Publish*.
- Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2009). Chemical durability of geopolymers. Em J. L. Provis, & J. S. van Deventer, *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications*. (pp. 167-193). Woodhead Publishing Limited. Obtido de [https://www.academia.edu/34232666/Geopolymers\\_Structures\\_Processing\\_Properties\\_and\\_Industrial\\_Applications](https://www.academia.edu/34232666/Geopolymers_Structures_Processing_Properties_and_Industrial_Applications)
- Fernandez-Jimenez, A., García-Lodeiro, I., & Palomo, A. (2007). Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal of Materials Science*, 42, 3055-3065.
- Fernández-Jiménez, A., Miranda, J. M., González, J. A., & Palomo, A. (2009). Steel passive state stability in activated fly ash mortars. *Materiales de Construcción*, 35, 51-56. Obtido de <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/217/2>

- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., & Criado, M. (2006). Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators. *Materiales de Construcción*, 56, 51-65. Obtido de [https://www.researchgate.net/publication/26524166\\_Alkali\\_activated\\_fly\\_ash\\_binders\\_A\\_comparative\\_study\\_between\\_sodium\\_and\\_potassium\\_activators](https://www.researchgate.net/publication/26524166_Alkali_activated_fly_ash_binders_A_comparative_study_between_sodium_and_potassium_activators)
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Pastor, J. Y., & Martín, A. (2008). New Cementitious Materials Based on Alkali-Activated Fly Ash: Performance at High Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 3308-3314. Obtido de [http://oa.upm.es/2886/1/INVE\\_MEM\\_2008\\_60013.pdf](http://oa.upm.es/2886/1/INVE_MEM_2008_60013.pdf)
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., & Sanz, J. (2006). The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91, 111-119. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.015>
- Forss, B. (1983). Experiences from the use of F-cement: a binder based on alkali-activated blastfurnace slag. Em G. M. Idorn, & S. Rostam., *Alkalies in Concrete* (pp. 101-104). Copenhagen, Denmark: Danish Concrete Association.
- Glukhovsky, V. D. (1959). *Soil silicates*. Kiev: USSR: Gostroiizdat Publish.
- Glukhovsky, V. D. (1965). *Soil Silicates: Properties, Manufacturing Technology and Application*. Kiev, Ukraine: Doct. Tech. Sc. Degree Thesis, Civil Engineering Institute.
- Glukhovsky, V. D. (1981). *Slag-alkali concretes produced from fine-grained aggregate*. Kiev: Vishcha Shkolay.
- Glukhovsky, V. D. (1994). Ancient, modern and future concretes. Em P. Krivenko (Ed.), *Alkaline Cements and Concretes, Proceedings of the 1st International Conference* (pp. 1-9). Kiev, Ukraine: VIPOL Stock Co.
- Glukhovsky, V. D., Rostovskaja, G. S., & Rumyna, G. V. (1980). High strength slag alkaline cements. *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, 3, pp. 164-168.
- Gomes, C. S. (1988). Argilas. O que são e para que servem. Fundação Calouste.

- Gourley, G., & Johnson, G. B. (2005). Developments in geopolymer precast concrete. Em J. Davidovits (Ed.), *Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005* (pp. 139-143). France: Geopolymer Institute. Obtido de [https://books.google.pt/books?id=wIFo7L\\_zO8AC&printsec=frontcover&hl=pt-PT#v=onepage&q&f=false](https://books.google.pt/books?id=wIFo7L_zO8AC&printsec=frontcover&hl=pt-PT#v=onepage&q&f=false)
- Granizo, M. (1998). *Activación Alcalina de Metacaolin: Desarrollo de Nuevos Materiales Cementantes*. Tese de Douturamento, Universidade Autónoma de Madrid, Espanha.
- Gualtieri, A., P., N., Artioli, G., & Hanson, J. (1997). Kinetic study of hydroxysodalite formation from natural kaolinites by time-resolved synchrotron powder diffraction. *Microporous Materials*, 9, 89-201. Obtido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927651396001113>
- Hardjito, D., Wallah, S. E., Sumajouw, M. J., & Rangan, B. V. (2004). Fly Ash-Based Geopolymer Concrete,. *Concrete World: Engineering & Materials*, 9-12.
- Heah, C. Y., Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A. M., Binhussain, M., Luqman, M., Khairul Nizar, I., . . . Liew, Y. M. (2011). Effect of Curing Profile on Kaolin-based Geopolymers. *Physics Procedia*, 22, 305-311. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.048>
- Heah, C. Y., Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A. M., Bnhussain, M., Luqman, M., Khairul Nizar, I., . . . Liew, Y. M. (2012). Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 35, 912-922. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.102>
- Kaushal, S., Roy, D. M., Licastro, P. H., & Komarneni, S. (1989). Heat of hydration and characterization of reaction products of adiabatically cured fly ash and slag mixtures, fly ash and coal conversion by-products: characterization, utilization and disposal. *Materials Research Society Proceedings.*, 136, 87-97.
- Krivenko, P. (1986). *Synthesis of Binders with Required Properties in the System R2O-RO-R2O3-SiO2-H2O*. Kiev, Ukraine: Doct. Tech. Sc. Degree Thesis, Polytechnic Institute.

- Krivenko, P. (1994). Alkaline cements. *Alkaline Cements and Concretes, Proceedings of the 1st International Conference* (pp. 11-130). Kiev, Ukraine: VIPOL Stock Co.
- Krivenko, P. (1997). Alkaline cements: terminology classification, aspects of durability. Em H. Justnes (Ed.), *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*. Gothenburg, Sweden.
- Kühl, H. (1908). *Slag cement and process of making the same*. Patente N° U.S. 900939. Obtido de <https://patents.google.com/patent/US900939A/en>
- Kunze, C., Hermann, E., Gatzweiler, R., Kiessig, G., & Davidovits, J. (1999). Long Term Stability of Radioactive Residues Solidified by Geopolimère. *KONTEC'99 - 4th International Symposium Conditioning of Radioactive Operational Decommissioning Wastes*. Hamburg.
- Langton, C. A., & Roy, D. M. (1984). Longevity of borehole and shaft sealing materials: characterization of ancient cement-based building materials. Em G. McVay, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* (Vol. 26, pp. 543-549). New York: North Holland.
- Majumdar, A. J., Singh, B., & Edmonds, R. N. (1989). Hydration of mixtures of C12A7 and blast-furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 19, 848-856.
- Malek, R. I., Licastro, P. H., Roy, D. M., & Langton, C. A. (1986). Slag cement low level radioactive waste forms, at Savannah River Plant. *Ceramic Bulletin*, 65, 1578-1583.
- Malinowski, R. (1979). Betontechnische Problem losung bei Antiken Wasserbauten. *Milleslungen, Leichtweiss-Institut, Braunschweig*, 64.
- Malolepsy, J., & Petri, M. (1986). High Strength Slag-Alkaline Binders. *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement*.
- Mason, B. (1966). *Principles of geochemistry*. New York: Wiley.
- Miranda, J. M., Fernández-Jiménez, A., González, J. A., & Palomo, A. (2005). Corrosion resistance in activated fly ash mortars. *Cement and Concrete Research*, 35, 1210-1217. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.030>

- Monteiro, A. J. (2005). *Revestimentos multicamada PVD com comportamento electrocrômico*. Dissertação de mestrado. Universidade do Minho. Obtido de <http://hdl.handle.net/1822/3280>
- Neto, G. N. (2006). *Influência da argamassa de revestimento na resistência à compressão em prismas de alvenaria resistente de blocos de concreto*. Dissertação de Mestrado, Universidade Católica de Pernambuco, Recife. Obtido de [http://www.unicap.br/tede/tde\\_arquivos/3/TDE-2006-12-18T141202Z-27/Publico/gilberto%20nery.pdf](http://www.unicap.br/tede/tde_arquivos/3/TDE-2006-12-18T141202Z-27/Publico/gilberto%20nery.pdf)
- Neubold, H. B., Sennett, P., & Morris, H. H. (1982). Abrasiveness of pigments and extenders. *Technical Association of the Pulp and Paper Industry Journal*, 90-93.
- Neville, A. M. (1995). *Properties of Concrete*. Essex: Longman.
- Nmiri, A., Hamdi, N., Yazoghli-Marzouk, O., Duc, M., & Srasra, E. (2017). Synthesis and characterization of kaolinite-based geopolymer: Alkaline activation effect on calcined kaolinitic clay at different temperatures. *Journal of materials and Environmental Sciences*, 8, 676-690. Obtido de [https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol8/vol8\\_N2/73-JMES-2404-Nmiri.pdf](https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol8/vol8_N2/73-JMES-2404-Nmiri.pdf)
- NP-143. (1969). *Determinação dos limites de consistência*. Obtido de <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779573096169/Limites%20de%20consistencia.pdf>
- Okada, K., Ooyama, A., Isobe, T., Kameshima, Y., Nakajima, A., & MacKenzie, K. J. (2009). Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 1917-1923. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.006>
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2008). Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*, 22, 1305-1314. Obtido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061807002462>

- Palomo, A., & Glasser, F. P. (1992). Chemically-bonded Cementitious Materials Based on Metakaolin. *British Ceramic Transactions and Journal*, 91, 107-112.
- Palomo, A., Blanco-Varela, M. T., Granizo, M. L., Puertas, F., Vazquez, T., & Grutzeck, M. W. (1999). Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research*, 29, 997-1004. Obtido de [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00074-5)
- Palomo, A., Grutzeck, M. W., & Blanco, M. T. (1999). Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, 29, 1323-1329. Obtido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884698002439>
- PCA. (2002). *Masonry Information - Mortar Cement: Product Data Sheet*. Portland Cement Association. Obtido de [https://www.cement.org/docs/default-source/fc\\_mat-app\\_pdfs/masonry/is281-mortar-cement-product-data-sheet.pdf?sfvrsn=6&sfvrsn=6](https://www.cement.org/docs/default-source/fc_mat-app_pdfs/masonry/is281-mortar-cement-product-data-sheet.pdf?sfvrsn=6&sfvrsn=6)
- Perius, G. R., Machado, C. S., Derlam, D. E., Abreu, A. L., & Andrade, C. C. (2016). Análise do desempenho de tijolo de solo-cimento com incorporação de agregados reciclados. *XVI Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído*, (pp. 4268-4278). São Paulo, Brasil. Obtido de [http://www.infohab.org.br/entac/2016/ENTAC2016\\_paper\\_190.pdf](http://www.infohab.org.br/entac/2016/ENTAC2016_paper_190.pdf)
- Pinto, A. T. (2004). Sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina do metacaulino. Tese de Douturamento. Universidade do Minho. Obtido de <http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/671>
- Pinto, A. T., & Vieira, E. (2005). Repairing of damaged stone in monuments and stone buildings. Em J. Davidovits (Ed.), *Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005*, (pp. 173-176). Obtido de [https://books.google.pt/books?id=wIFo7L\\_zO8AC&printsec=frontcover&hl=pt-PT#v=onepage&q&f=false](https://books.google.pt/books?id=wIFo7L_zO8AC&printsec=frontcover&hl=pt-PT#v=onepage&q&f=false)
- Provis, J. L. (2009). Activating solution chemistry for geopolymers. Em J. L. Provis, & J. S. van Deventer, *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications* (pp. 50-71). Cambridge, UK: Woodhead. Obtido de



- [https://www.academia.edu/34232666/Geopolymers\\_Structures\\_Processing\\_Properties\\_and\\_Industrial\\_Applications](https://www.academia.edu/34232666/Geopolymers_Structures_Processing_Properties_and_Industrial_Applications)
- Provis, J. L., & van Deventer, J. S. (2007). Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. *Chemical Engineering Science*, 62, 2318–2329. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.028>
- Provis, J. L., Lukey, G. C., & van Deventer, J. S. (2005). Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chemistry of Materials*, 17(12), 3075-385.
- Provis, J., & Deventer, J. (2009). Introduction to geopolymers. Em J. Provis, & J. Deventer, *Geopolymers : structure, processing, properties and industrial applications* (pp. 1-11). Woodhead Publishing. Obtido de [https://www.academia.edu/34232666/Geopolymers\\_Structures\\_Processing\\_Properties\\_and\\_Industrial\\_Applications](https://www.academia.edu/34232666/Geopolymers_Structures_Processing_Properties_and_Industrial_Applications)
- Purdon, A. O. (1940). The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry - Transactions and Communications*, 59, 191-202.
- Rahier, H., Simons, W., van Mele, B., & Biesemans, M. (1997). Low temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part 3. Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties. *Journal of Materials Science*, 32(9), 2237-2247.
- Rees, C. A., Provis, J. L., Lukey, G. C., & van Deventer, J. S. (2008). The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 318, 97-105. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.12.019>
- Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y. S., Frank-Kamenetskii, V. A., Gottardi, G., Guggenheim, S., . . . Wones, D. R. (1998). Nomenclature of micas. *Clays and Clay Minerals*, 46, 586–595. Obtido de <http://www.clays.org/journal/archive/volume%2046/46-5-586.pdf>

- Rostovskaya, G., Illyin, V., & Blazhis, A. (2007). The service properties of the slag alkaline concretes. *Proceedings of 2007 International Conference on Alkali Activated Materials* (pp. 725-734). Prague: Česká Rozvojová Agentura.
- Rowles, M. R., Hanna, J. V., Pike, K. J., Smith, M. E., & O'Connor, B. H. (2007).  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers. *Applied Magnetic Resonance*, 32(4), 663-689. Obtido de <https://www.researchgate.net/publication/239340382>
- Rowles, M., & O'Connor, B. (2003). Chemical Optimization of the Compressive Strength of Aluminosilicate Geopolymers Synthesis by Sodium Silicate Activation of Metakaolinite. *Journal of Materials Chemistry*, 13, 1161-1165. doi:10.1039/b212629j
- Roy, D. M. (1999). Alkali-activated cements Opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research*, 29, 249-254. Obtido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884698000933>
- Roy, D. M., & Langton, C. A. (1989). *Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM. Patente Nº LA-11527-MS.*
- Roy, D. M., & Malek, R. I. (1993). Hydration of slag cement, progress in cement and concrete science and technology. Em S. N. Ghosh, S. L. Sarkar, & S. Harsh, *Mineral Admixtures in Cement and Concrete*. (Vol. 4, pp. 84-117). New Delhi, India: ABI Books Pvt. Ltd.
- Roy, D. M., & Silsbee, M. R. (1992). Alkali-activated materials: an overview. *MRS Proceedings*, 245, 153-164.
- Roy, D. M., Silsbee, M. R., & Wolfe-Confer, D. (1990). New rapid setting alkali activated cement compositions. *MRS Proceedings*, 179, 203-220.
- Sagoe-Crentsil, K., & Weng, L. (2007). Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. *Journal of Material Science*, 42, 3007-3014.
- Severo, C. G., Costa, D. L., Bezerra, I. M., Menezes, R. R., & Neves, G. A. (2013). Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados

- alcalinamente. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 8.2, 55-67. Obtido de [www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/334/276](http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/334/276)
- Shi, C., Roy, D., & Krivenko, P. (2003). *Alkali-Activated Cements and Concretes*. London: CRC Press. Obtido de [https://issuu.com/a.benson/docs/caijun\\_shi\\_\\_della\\_roy\\_\\_pavel\\_krivenko-alkali\\_activ](https://issuu.com/a.benson/docs/caijun_shi__della_roy__pavel_krivenko-alkali_activ)
- Shi, C., Roy, D., & Krivenko, P. (2003). *Alkali-Activated Cements and Concretes*. London: CRC Press. Obtido de [https://issuu.com/a.benson/docs/caijun\\_shi\\_\\_della\\_roy\\_\\_pavel\\_krivenko-alkali\\_activ](https://issuu.com/a.benson/docs/caijun_shi__della_roy__pavel_krivenko-alkali_activ)
- Silva, T. R. (2014). *Comportamento mecânico de argamassas de reboco com regranulado negro de cortiça*. Dissertação de Mestrado, Técnico de Lisboa. Obtido de <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/563345090412722/Dissertacao.pdf>
- Talling, B., & Brandstetr, J. (1898). Present state and future of alkaliactivated slag concretes. In: Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzons. *Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzons*. 2, pp. 1519-1545. Trondheim, Norway: Concrete - Proceedings of the Third International Conference.
- Taylor, H. F. (1994). Delayed Ettringite Formation. Em M. W. M.W. Gruzdek, & S. L. Sarkar, *Advances in Cement and Concrete*. American Society of Civil Engineers.
- Taylor, H. F., & Gollop, R. S. (1997). Some chemical and microstructural aspects of concrete durability. Em K. L. Scrivener, & J. F. Young, *Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems* (pp. 177-184). CRC Press.
- Teixeira, C., & Medeiros, A. C. (1969). *Carta geológica de Portugal. Notícia explicativa da folha 5-C, Barcelos*. Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal.
- Terroso, D. L. (2005). *Argilas/ Lamas e Águas Termais das Furnas (Açores): Avaliação das Propriedades Físicas e Químicas relevantes para a utilização em Peloterapia*. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro.

- Timperley, J. (13 de Setembro de 2018). Q&A: *Why cement emissions matter for climate change*. Obtido em 29 de Outubro de 2018, de CarbonBrief: <https://www.carbonbrief.org/qa-why-cement-emissions-matter-for-climate-change>
- Van Jaarsveld, J. G., & Van Deventer, J. (1999). The effect of the alkali metal activator on the properties of fly-ash based geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 3932-3941.
- Vassalo, E. A. (2013). *Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. Obtido de <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/ISMS-9D2MYP>
- Veiga, M. R. (2005). Comportamento de rebocos para edifícios antigos: Exigências gerais e requisitos específicos para edifícios antigos. *Seminário “Sais solúveis em argamassas de edifícios antigos”*. Lisboa: LNEC. Obtido de [https://www.academia.edu/868156/COMPORTAMENTO\\_DE\\_REBOCOS\\_PARA\\_EDIFÍCIOS\\_ANTIGOS\\_EXIGÊNCIAS\\_GERAIS\\_E\\_REQUISITOS\\_ESPECÍFICOS\\_PARA\\_EDIFÍCIOS\\_ANTIGOS](https://www.academia.edu/868156/COMPORTAMENTO_DE_REBOCOS_PARA_EDIFÍCIOS_ANTIGOS_EXIGÊNCIAS_GERAIS_E_REQUISITOS_ESPECÍFICOS_PARA_EDIFÍCIOS_ANTIGOS)
- Wallah, S. E., & Rangan, B. V. (2006). *Low-calcium ash-based geopolymer concrete: long-term properties*. Curtin University of Technology, Faculty of Engineering, Perth, Australia. Obtido de [https://www.geopolymer.org/fichiers\\_pdf/curtin\\_flyash\\_GC-2.pdf](https://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/curtin_flyash_GC-2.pdf)
- Wang, H., Lia, H., & Yan, F. (2005). Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 268, 1-6. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.01.016>
- Wang, S. D., & Scrivener, K. L. (1995). Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement Concrete Research*, 25, 561-571.
- Wastiels, J., Wu, X., Faignet, S., & Patfoort, G. (1994). Mineral polymer based on fly ash. *The Journal of resource management and technology*, 22, 135-141. Obtido de [https://www.researchgate.net/profile/Jan\\_Wastiels/publication/279908335\\_Mineral\\_polymer\\_based\\_on\\_fly\\_ash/links/55a67b7008aeb4e8e6469244.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Jan_Wastiels/publication/279908335_Mineral_polymer_based_on_fly_ash/links/55a67b7008aeb4e8e6469244.pdf)

- Weldes, H. H., & Lange, K. R. (1969). Properties of soluble silicates. *Industrial & Engineering Chemistry*, 61 (4), 29-44.
- Weng, L., Sagoe-Crentsil, K., Brown, T., & Song, S. (2005). Effects of aluminates on the formation of geopolymers. *Materials Science and Engineering: B*, 117, 163-168. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.11.008>
- Wu, X., Jiang, W., & Roy, D. M. (1990). Early activation and properties of slag cement at early age. *Cement and Concrete Research*, 20, 961-974.
- Yao, X., Zhang, Z., Zhu, H., & Chen, Y. (2009). Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta*, 493, 49-54. Obtido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603109001907>
- Yip, C. K., Lukey, G. C., Provis, J. L., & van Deventer, J. S. (2008). Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*, 38(4), 557-564. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.001>
- Zhao, H., Deng, Y., Harsh, J. B., Flury, M., & Boyle, J. S. (2004). Alteration of kaolinite to cancrinite and sodalite by simulated hanford tank waste and its impact on cesium retention. *Clays and Clay Minerals*, 52, 1-13.



# Anexos

## 1. Fichas técnicas dos caulinos MIB-A e MIB-C



### CAULINO MIB - A

| TIPO      | HUMIDADE (%) | FORNECIMENTO                        |
|-----------|--------------|-------------------------------------|
| PRENSADO  | 32 ± 3       | A Granel                            |
| GRANULADO | 18 ± 2       | A Granel, Big-Bags                  |
| SECO      | <2           | Big-Bags, Cisterna, Sacos de ±20 Kg |

#### ANÁLISE QUÍMICA:

| Elemento                             | %     |
|--------------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                     | 46.43 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 35.66 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TOTAL | 1.02  |
| CaO                                  | 0.04  |
| MgO                                  | 0.12  |

| Elemento          | %     |
|-------------------|-------|
| Na <sub>2</sub> O | 0.06  |
| K <sub>2</sub> O  | 1.22  |
| TiO <sub>2</sub>  | 0.26  |
| L.O.I             | 15.00 |

#### ANÁLISE MINERALÓGICA:

|           |      |
|-----------|------|
| Caulinite | **** |
| Quartzo   | **   |
| Feldspato | *    |
| Mica      | *    |

#### DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA: (Sedigraph 5100)

|         |        |
|---------|--------|
| < 30 µm | 99±3 % |
| < 10 µm | 92±5 % |
| < 5 µm  | 81±5 % |
| < 2 µm  | 68±6 % |

#### OUTRAS PROPRIEDADES:

| CARACTERÍSTICAS/PROPRIEDADES | VALORES   | MÉTODO                |
|------------------------------|-----------|-----------------------|
| Brancura (1)                 | 75 - 85   | Dr. Lange Colorimeter |
| Densidade                    | 2.4 - 2.7 | ASTM D 1817 - 96      |
| Absorção Óleo                | 31 - 45   | ASTM D 281 - 95       |
| pH                           | 5 - 8     | ISO 789/9 - 1981 (E)  |
| Resíduo a 53 µm              | < 0.3 %   | ASTM D 4315 - 94      |

(1) Seco a 110°C

|  |                        |
|--|------------------------|
| MÓDULO DE RUPTURA (Kgf/cm <sup>2</sup> ) | 12 ± 5 (Seco a 110 °C) |
| CONTRACÇÃO (%)                           | 7 ± 2 ( 1180 °C)       |
| ABSORÇÃO ÁGUA (%)                        | 23 ± 3 (1180 °C)       |

#### REOLOGIA:

- Densidade da Suspensão: 1.5
- Viscosidade: 500 cP - % Silicato de Sódio (L60) = 0.6 % ± 0.3

Os dados apresentados nesta Ficha Técnica foram obtidos mediante a aplicação de procedimentos internos de análise e são meramente indicativos. A Mibal reserva-se no direito de, se necessário se mostrar, rever e/ou alterar os dados aqui apresentados em virtude de em causa estar um produto resultante de ocorrências naturais.



## CAULINO MIB - C

| TIPO      | HUMIDADE (%) | FORNECIMENTO                        |
|-----------|--------------|-------------------------------------|
| PRENSADO  | 32 ± 3       | A Granel                            |
| GRANULADO | 18 ± 2       | A Granel, Big-Bags                  |
| SECO      | <2           | Big-Bags, Cisterna, Sacos de ±20 Kg |

### ANÁLISE QUÍMICA

| Elemento                             | %     |
|--------------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                     | 47.00 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 37.10 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TOTAL | 1.30  |
| CaO                                  | 0.10  |
| MgO                                  | 0.15  |

| Elemento          | %     |
|-------------------|-------|
| Na <sub>2</sub> O | 0.20  |
| K <sub>2</sub> O  | 2.00  |
| TiO <sub>2</sub>  | 0.30  |
| L.O.I             | 12.75 |

### ANÁLISE MINERALÓGICA

|           |      |
|-----------|------|
| Caulinite | **** |
| Quartzo   | **   |
| Feldspato | *    |
| Mica      | *    |

### DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (Sedigraph 5100)

|         |        |
|---------|--------|
| < 30 µm | 99±3 % |
| < 10 µm | 93±5 % |
| < 5 µm  | 82±5 % |
| < 2 µm  | 68±6 % |

### OUTRAS PROPRIEDADES

| CARACTERÍSTICAS/PROPRIEDADES | VALORES   | MÉTODO                |
|------------------------------|-----------|-----------------------|
| Brancura (1)                 | 65 - 75   | Dr. Lange Colorimeter |
| Densidade                    | 2.4 - 2.7 | ASTM D 1817 - 96      |
| Absorção Óleo                | 31 - 45   | ASTM D 281 - 95       |
| pH                           | 4 - 7     | ISO 789/9 - 1981 (E)  |
| Resíduo a 53 µm              | < 0.5 %   | ASTM D 4315 - 94      |

(1) Seco a 110°C

|  |                        |
|--|------------------------|
| MÓDULO DE RUPTURA (Kgf/cm <sup>2</sup> ) | 12 ± 5 (Seco a 110 °C) |
| CONTRACÇÃO (%)                           | 7 ± 2 ( 1180 °C)       |
| ABSORÇÃO ÁGUA (%)                        | 23 ± 3 (1180 °C)       |

### REOLOGIA:

- Densidade da Suspensão: 1.5
- Viscosidade: 500 cP - % Silicato de Sódio (L60) = 0.6 % ± 0.3

Os dados apresentados nesta Ficha Técnica foram obtidos mediante a aplicação de procedimentos internos de análise e são meramente indicativos. A Mibal reserva-se no direito de, se necessário se mostrar, rever e/ou alterar os dados aqui apresentados em virtude de em causa estar um produto resultante de ocorrências naturais.

Quinta Grande • 4740-100 Apúlia Espoende • PORTUGAL

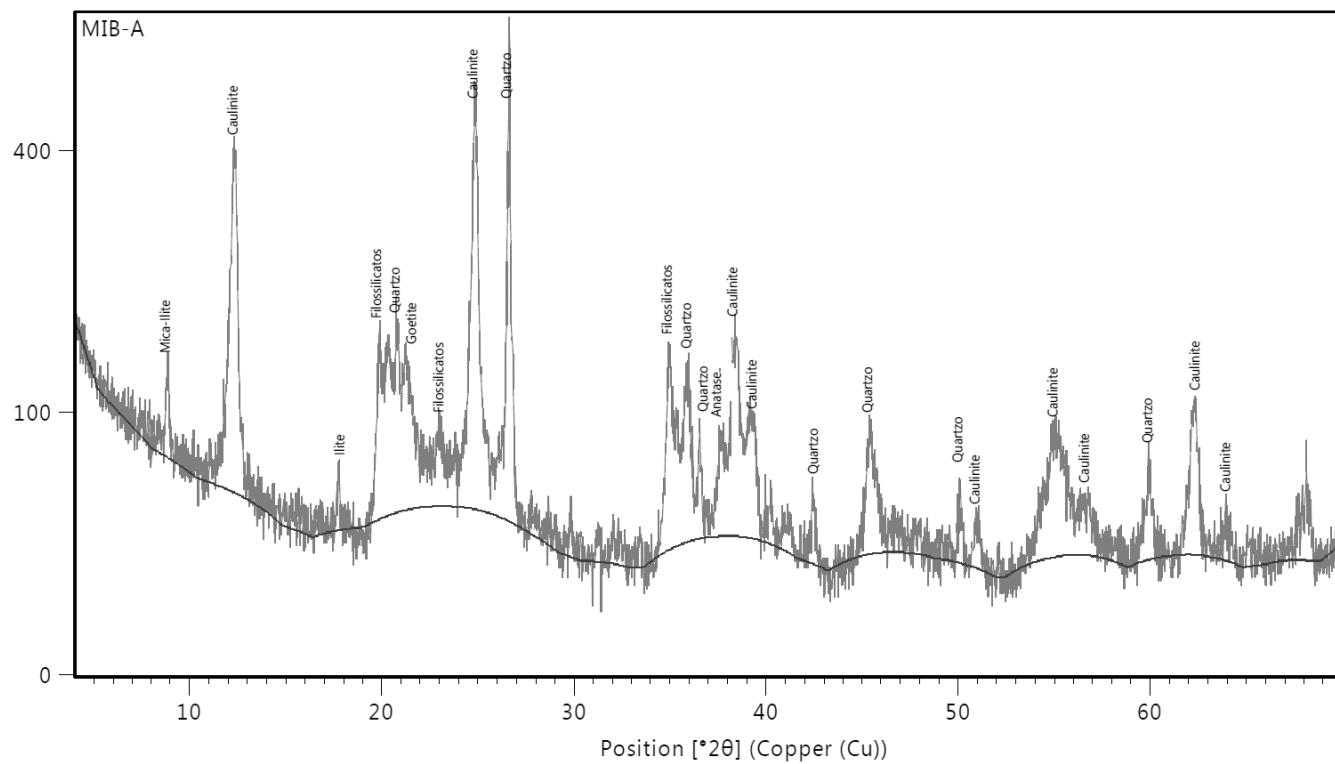
Telf. 253 85 9370 • Fax 253 859 379 • URL: <http://www.minas-de-barqueiros.pt> • E-mail: [geral@minas-de-barqueiros.pt](mailto:geral@minas-de-barqueiros.pt) • E-mail: [info@minas-de-barqueiros.pt](mailto:info@minas-de-barqueiros.pt)  
Contribuinte N.º 500385360 • Matricula na Conservatória do Registo Comercial de Espoende n.º 479 • Capital Social € 599,200



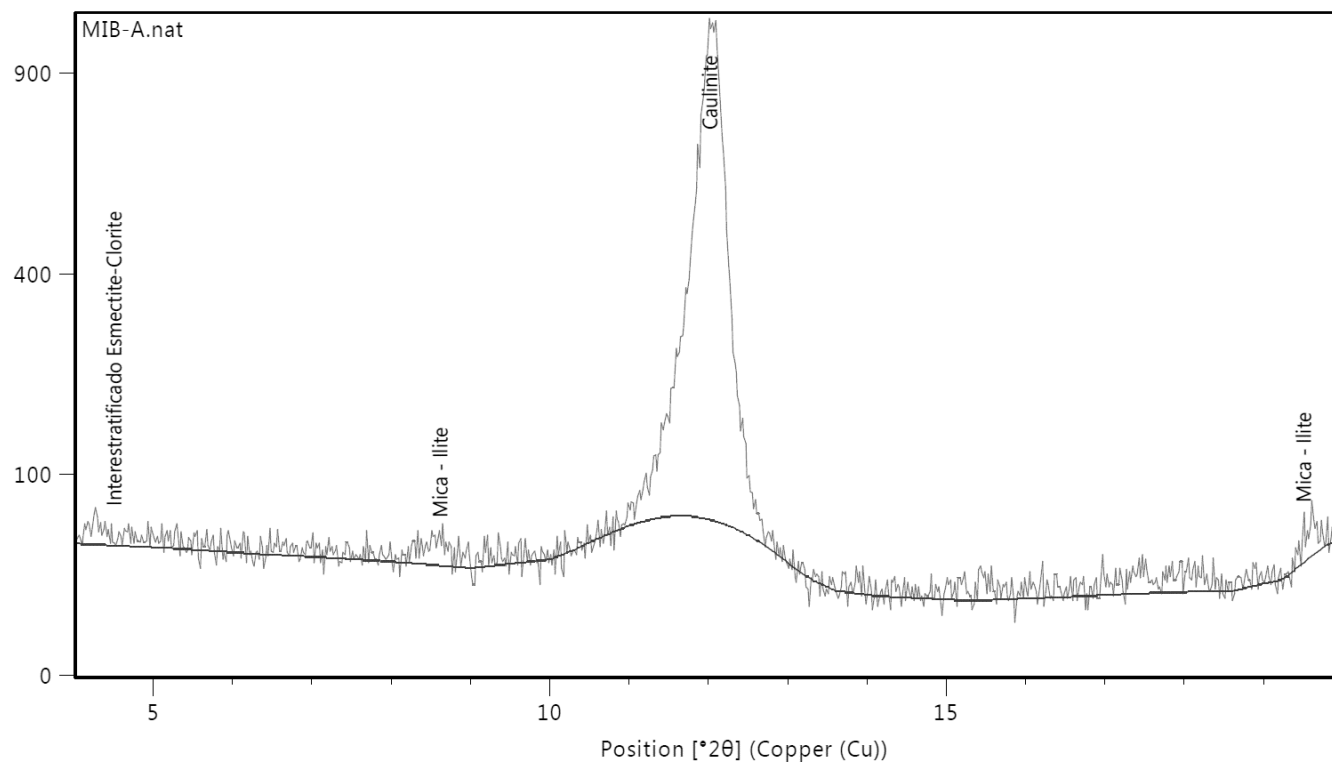
## 2. Difractogramas – Caulinos

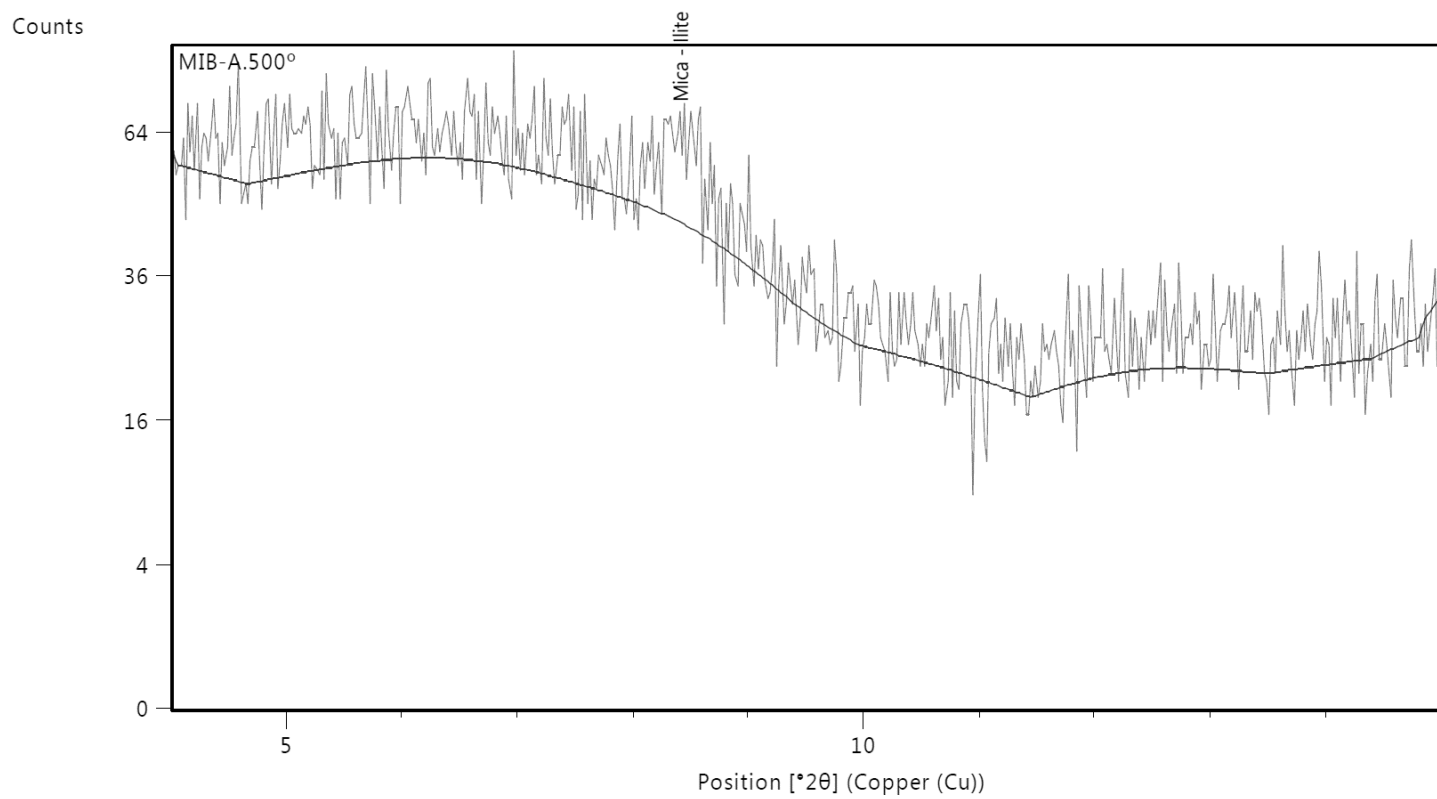
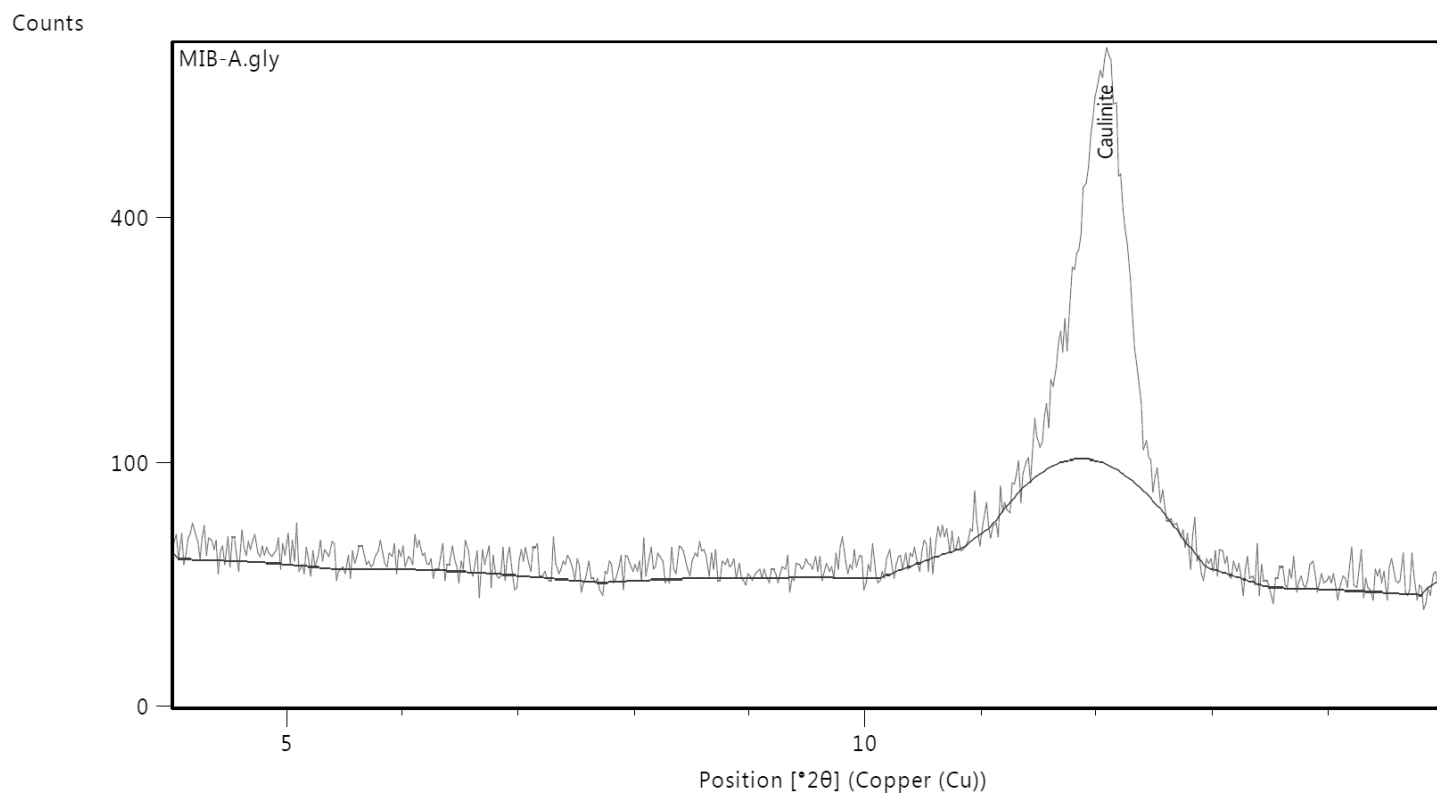
### 2.1. MIB-A

Counts

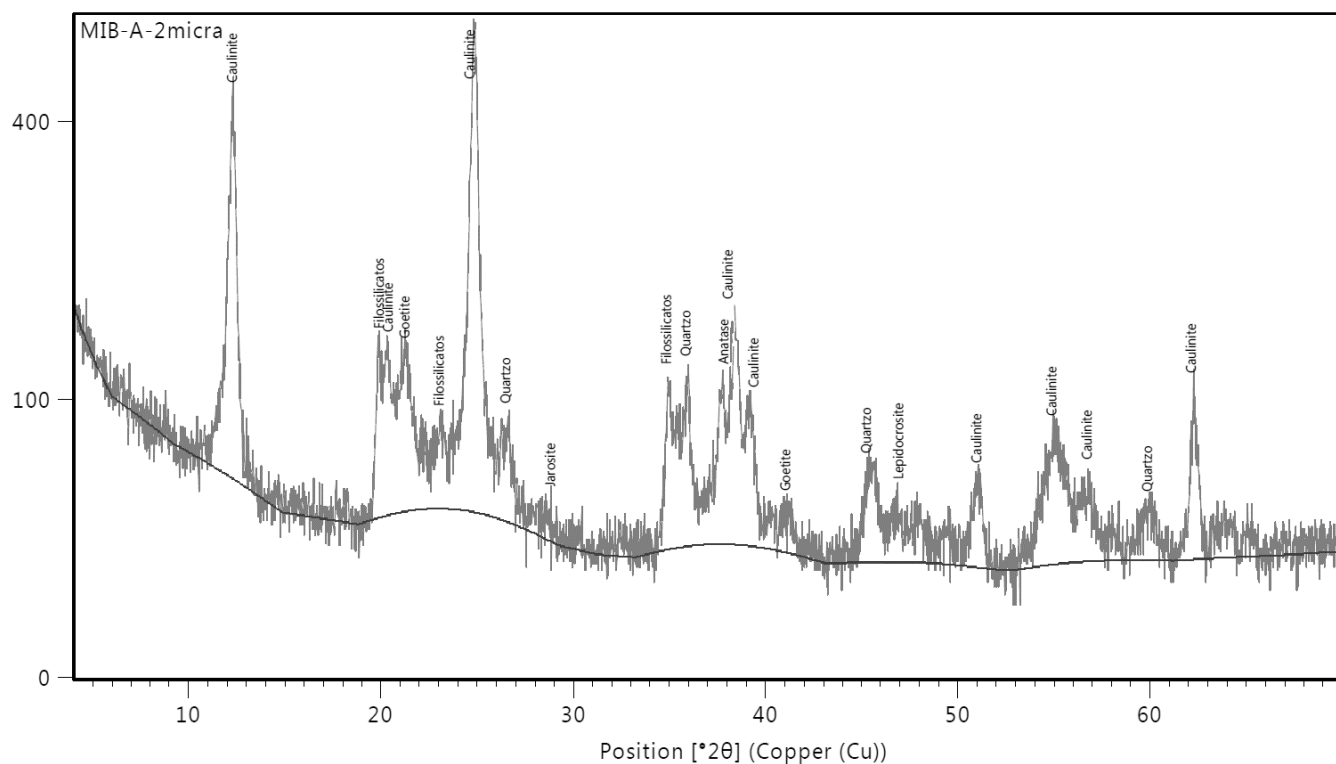


Counts



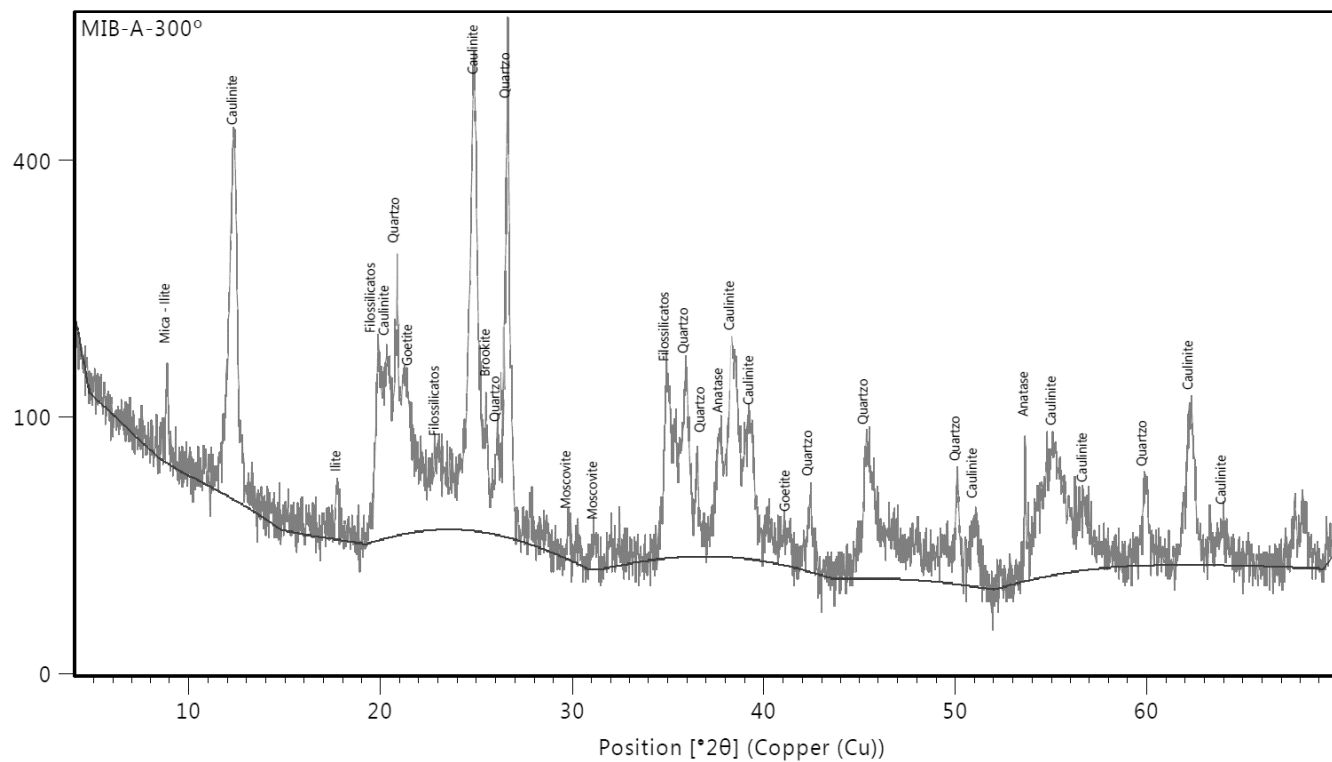


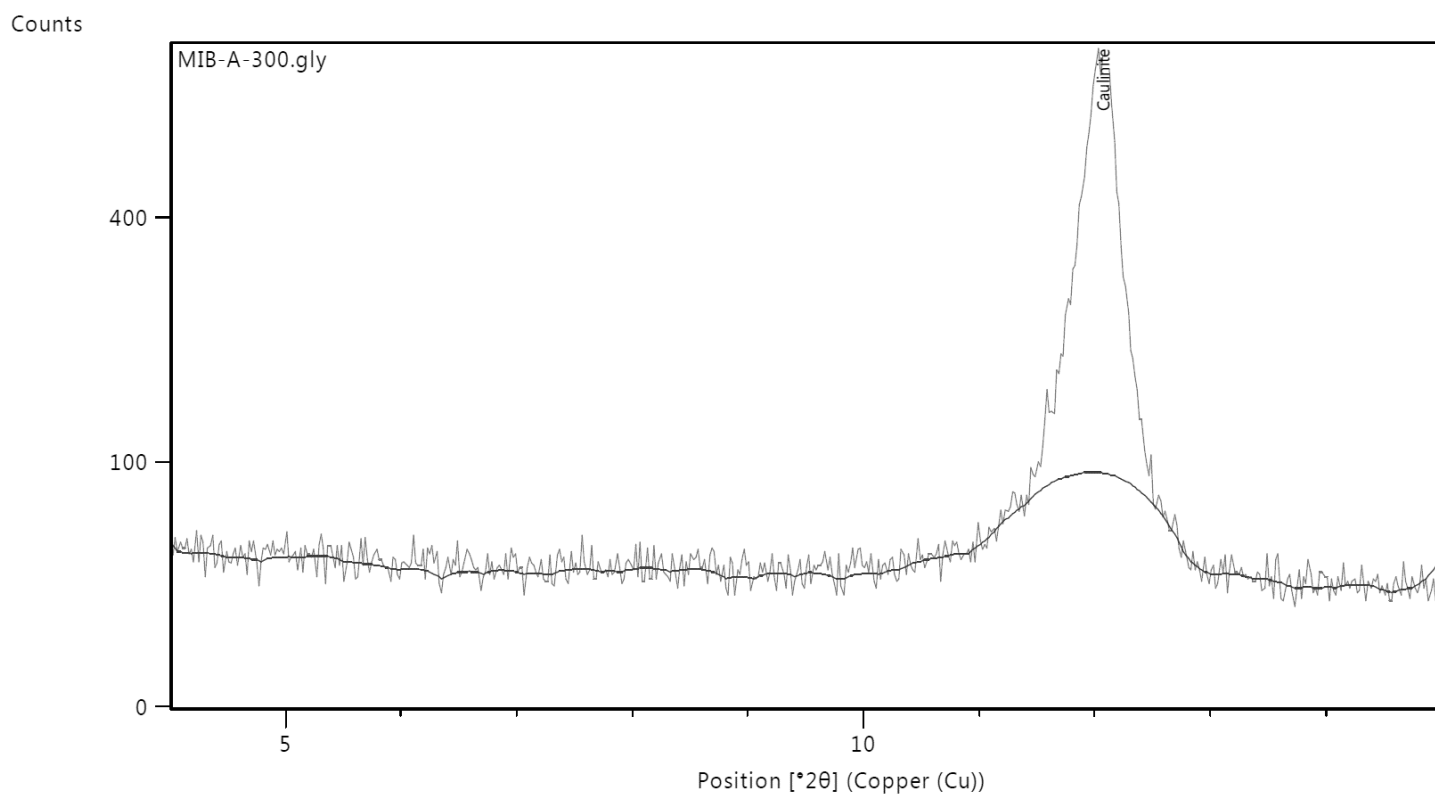
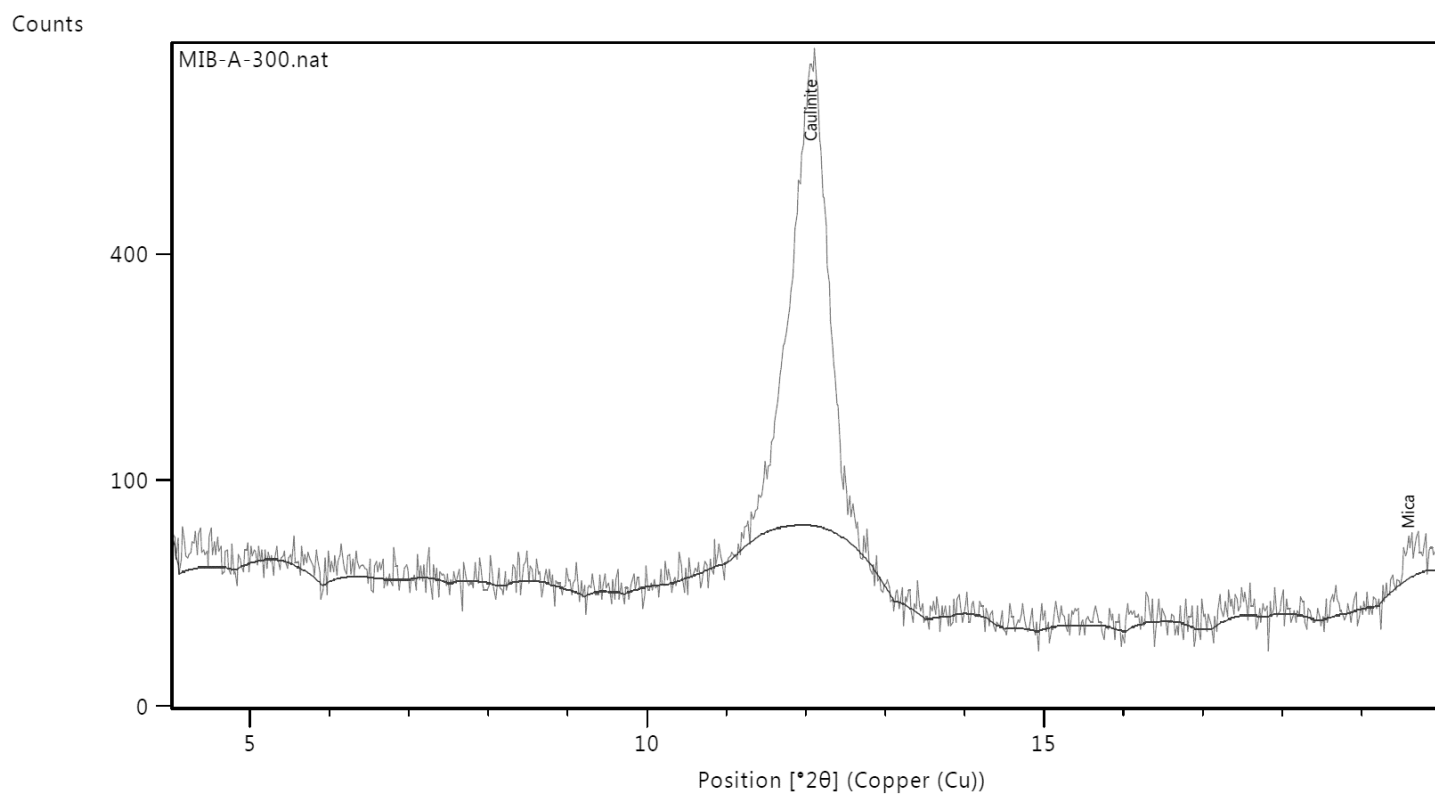
Counts



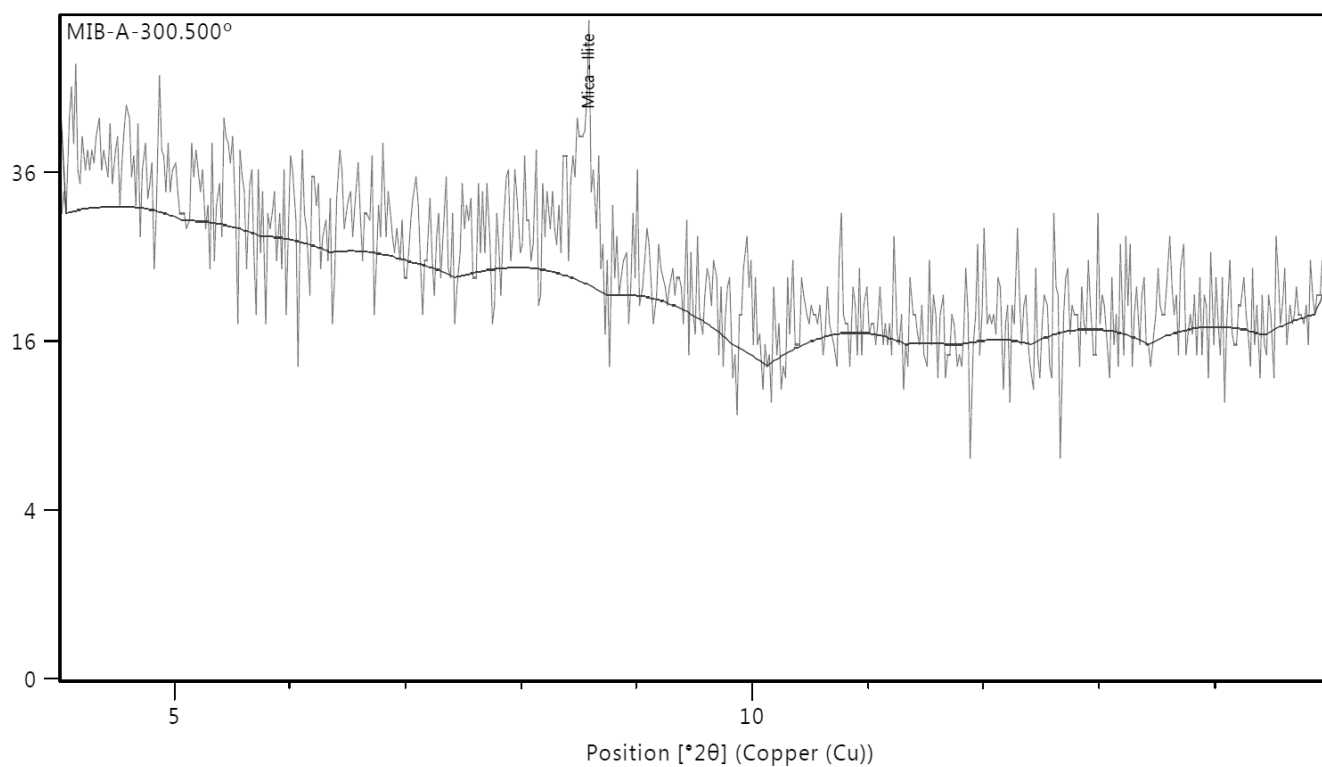
## 2.2. MIB-A 300° C

Counts

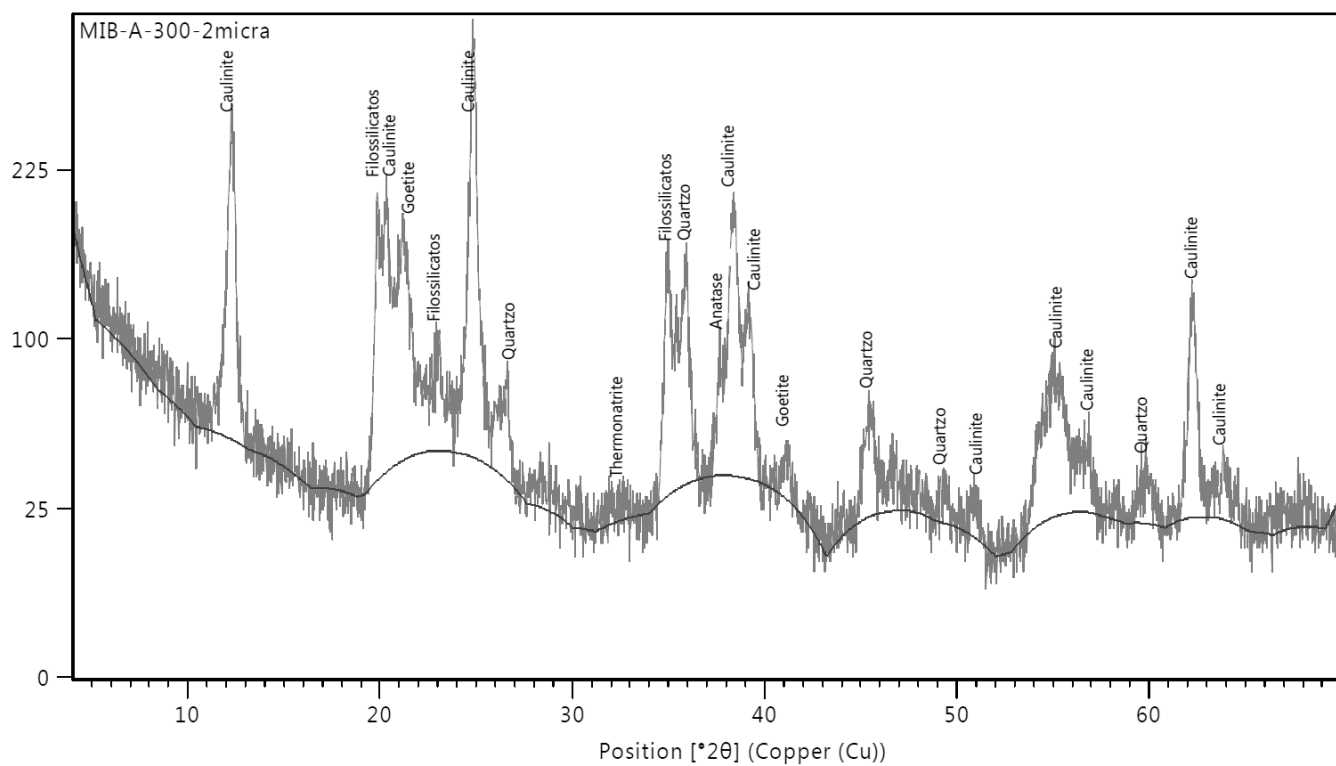




Counts

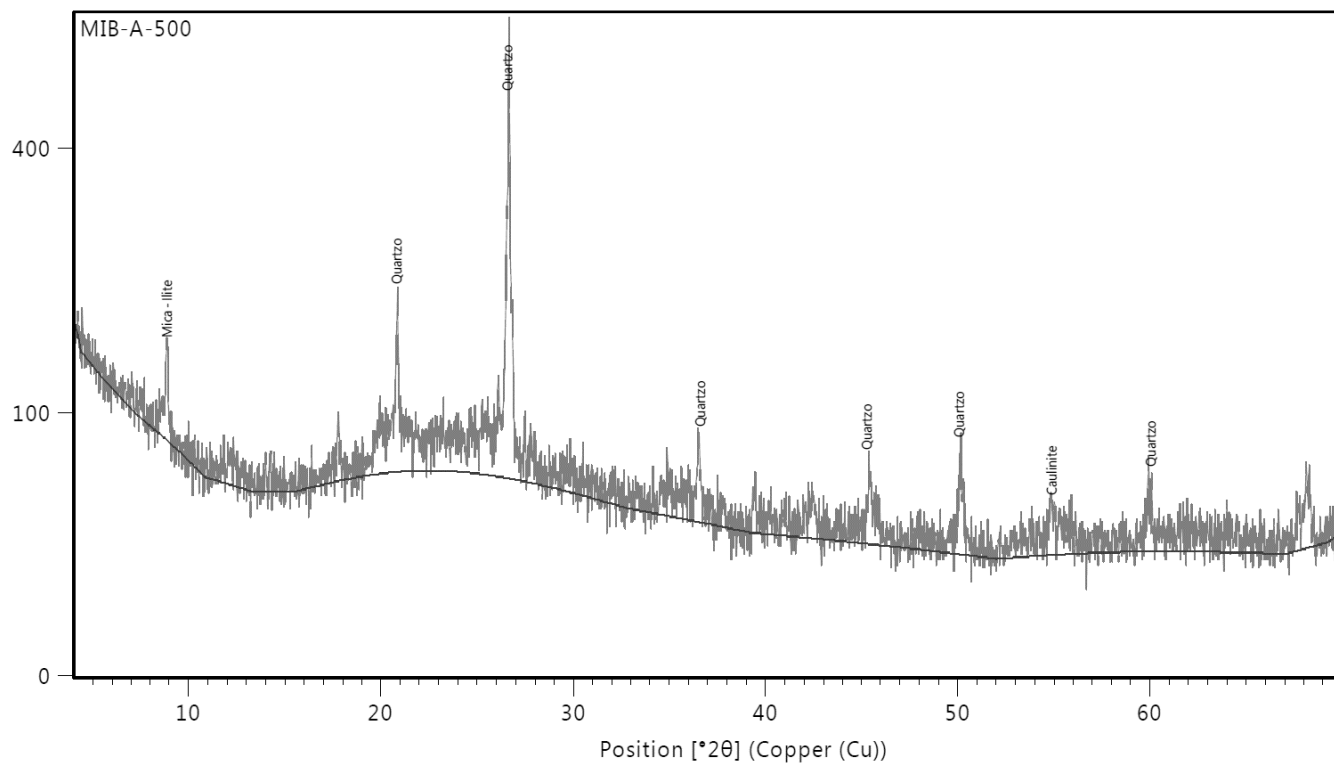


Counts

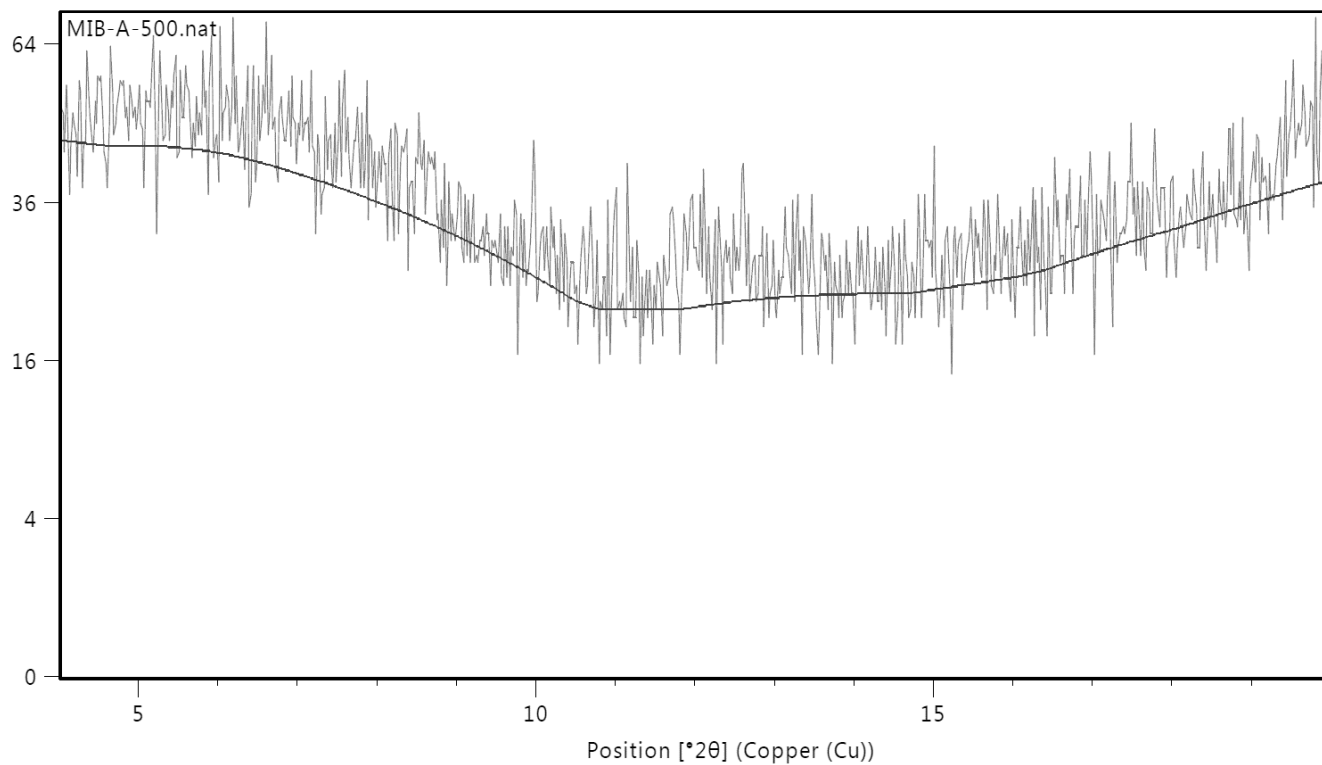


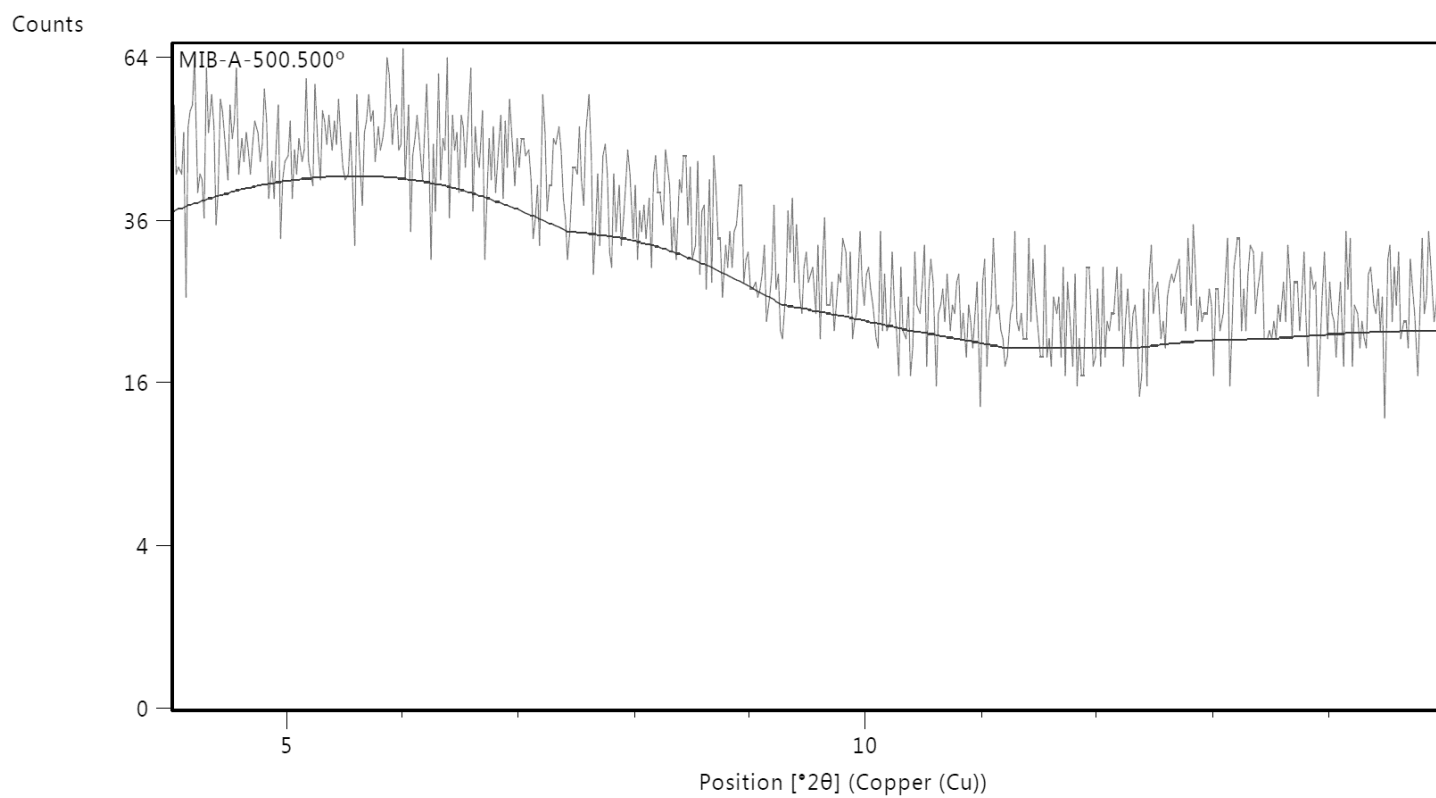
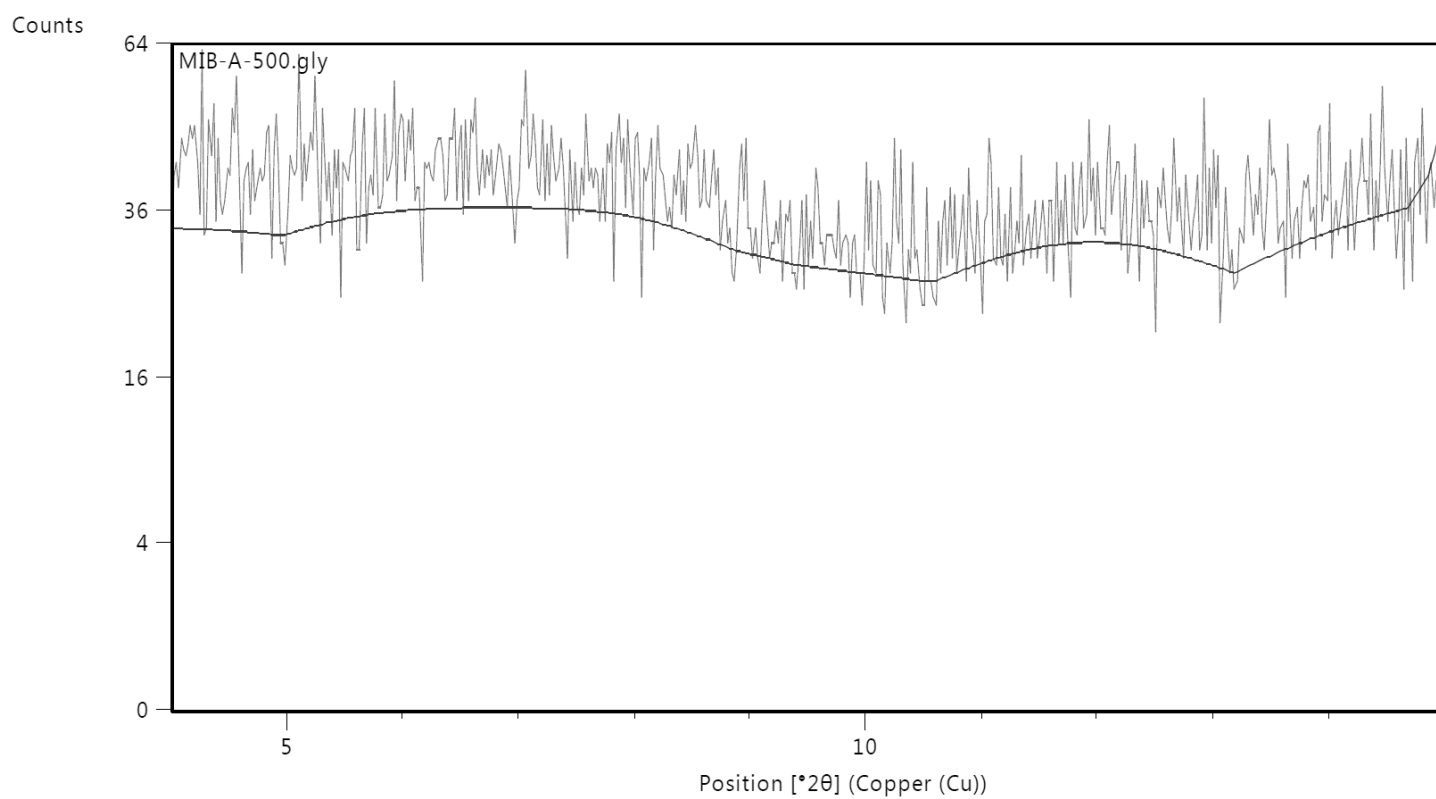
2.3. MIB-A 500° C

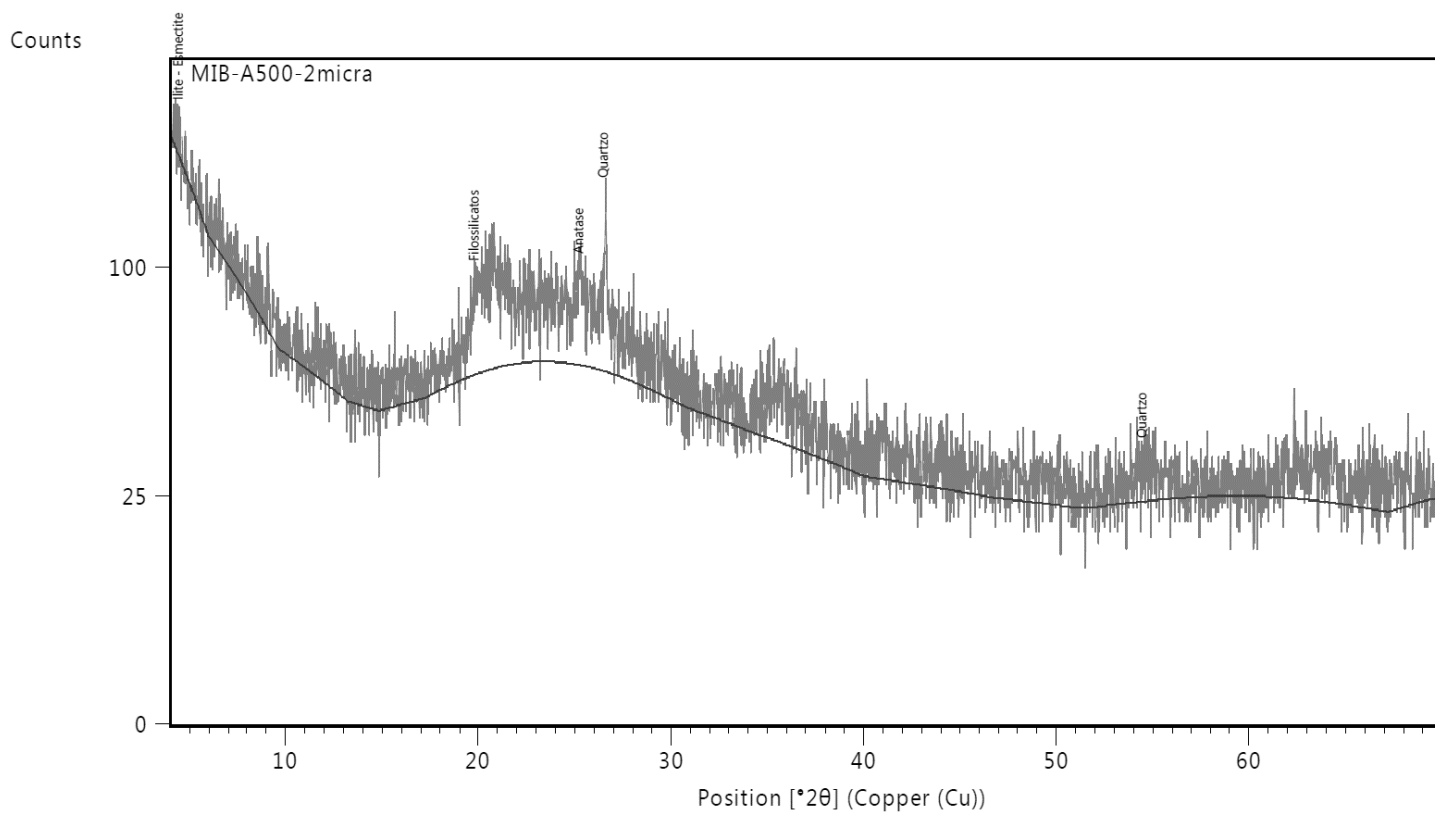
Counts



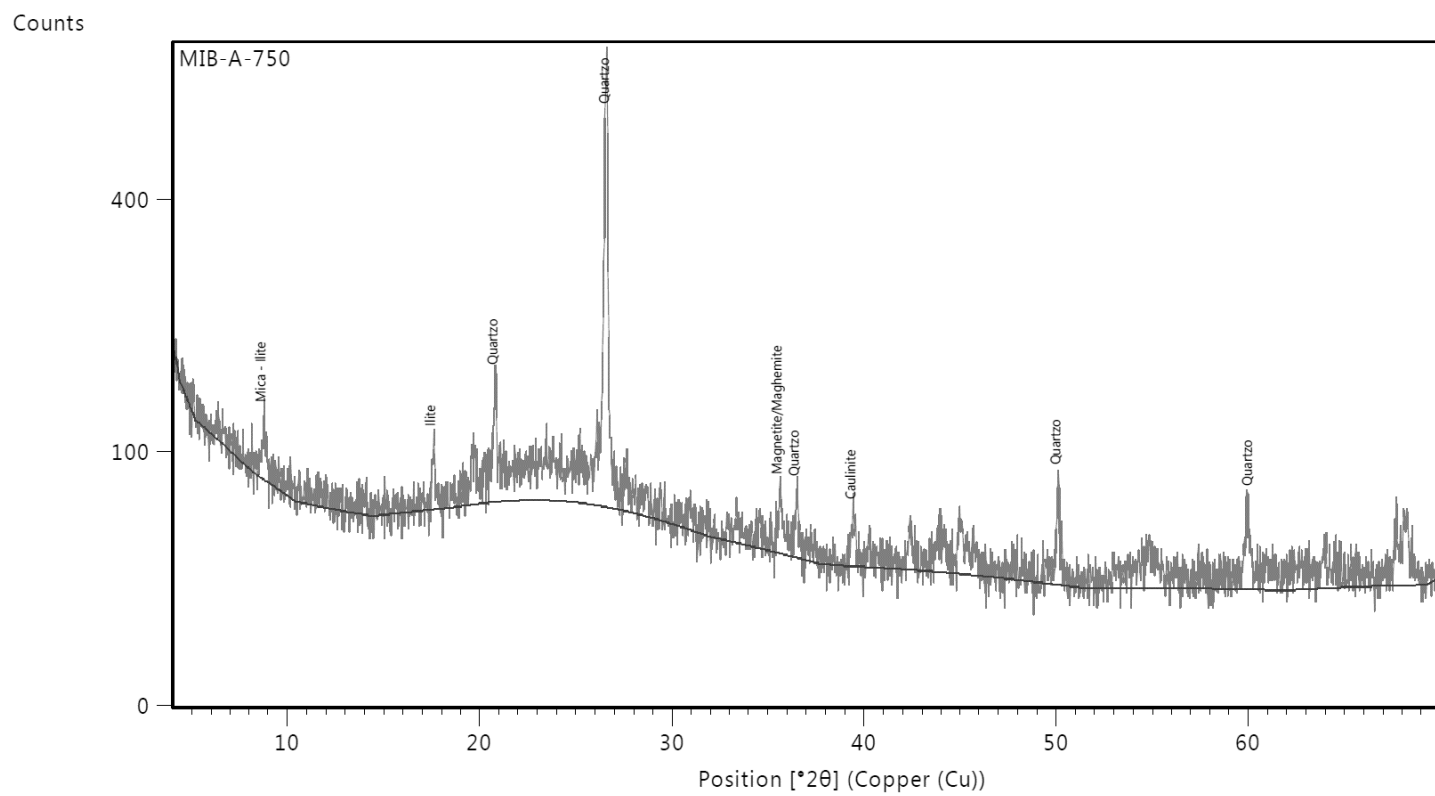
Counts





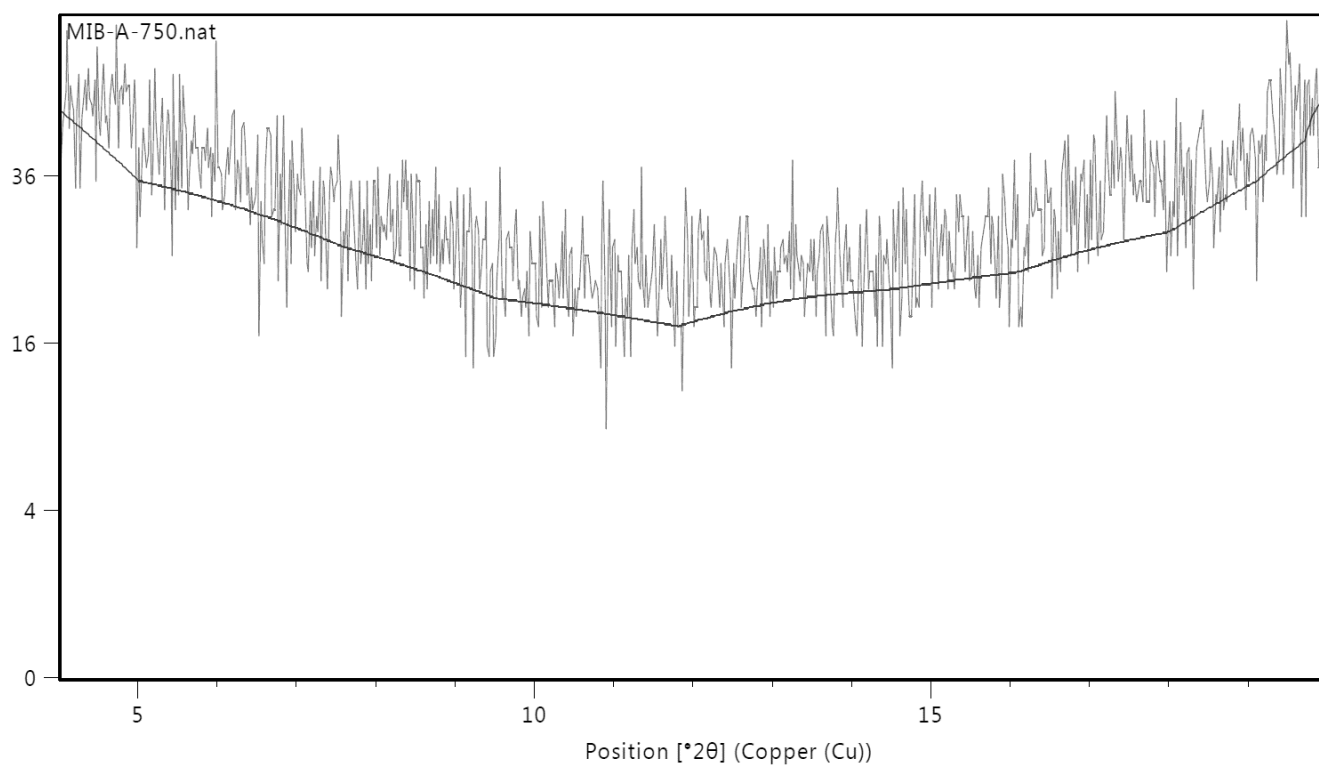


#### 2.4. MIB-A 750° C

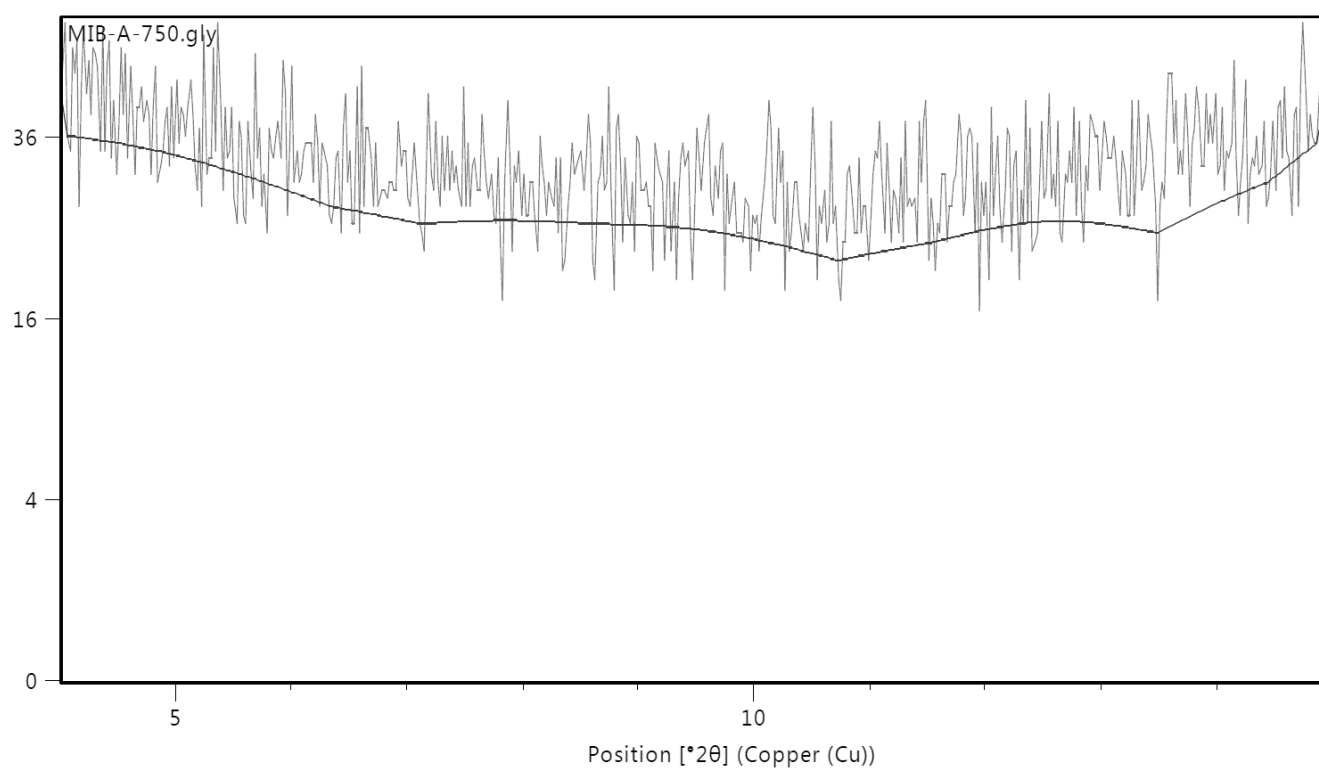




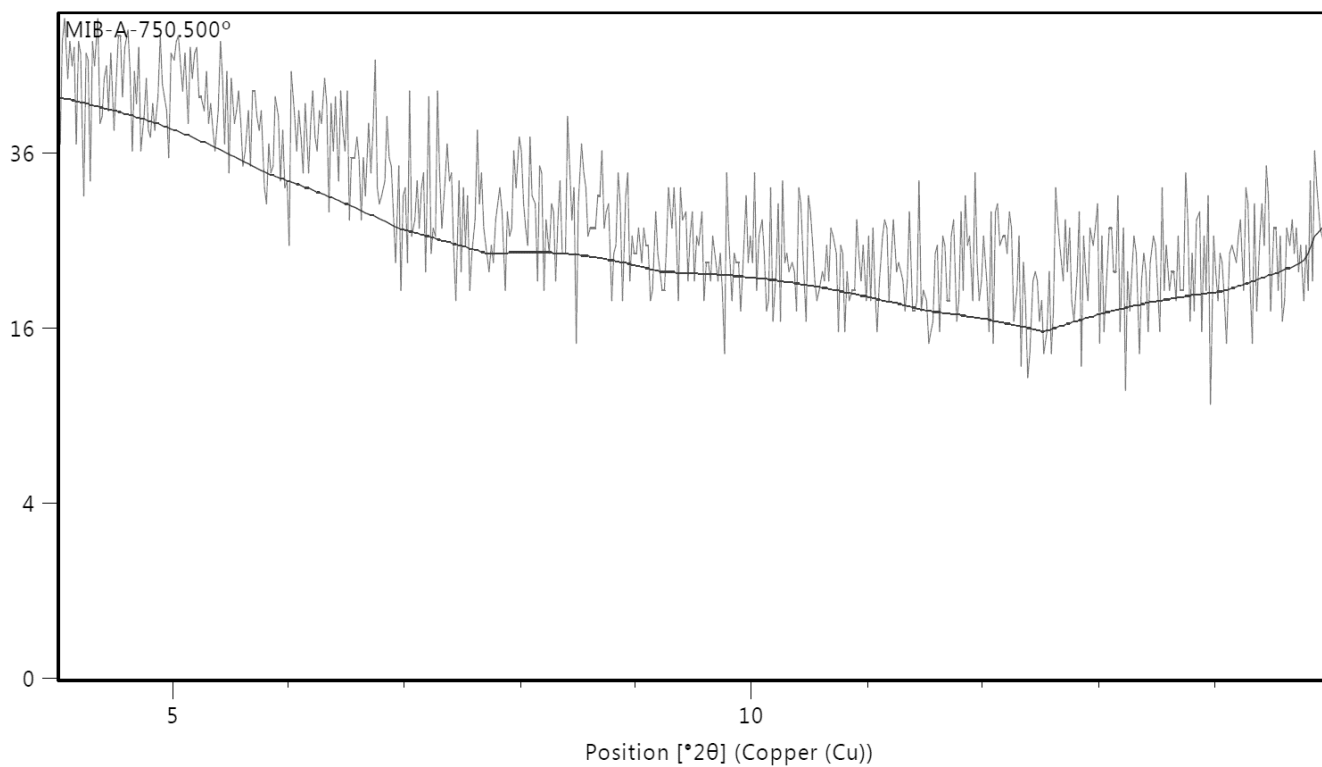
Counts



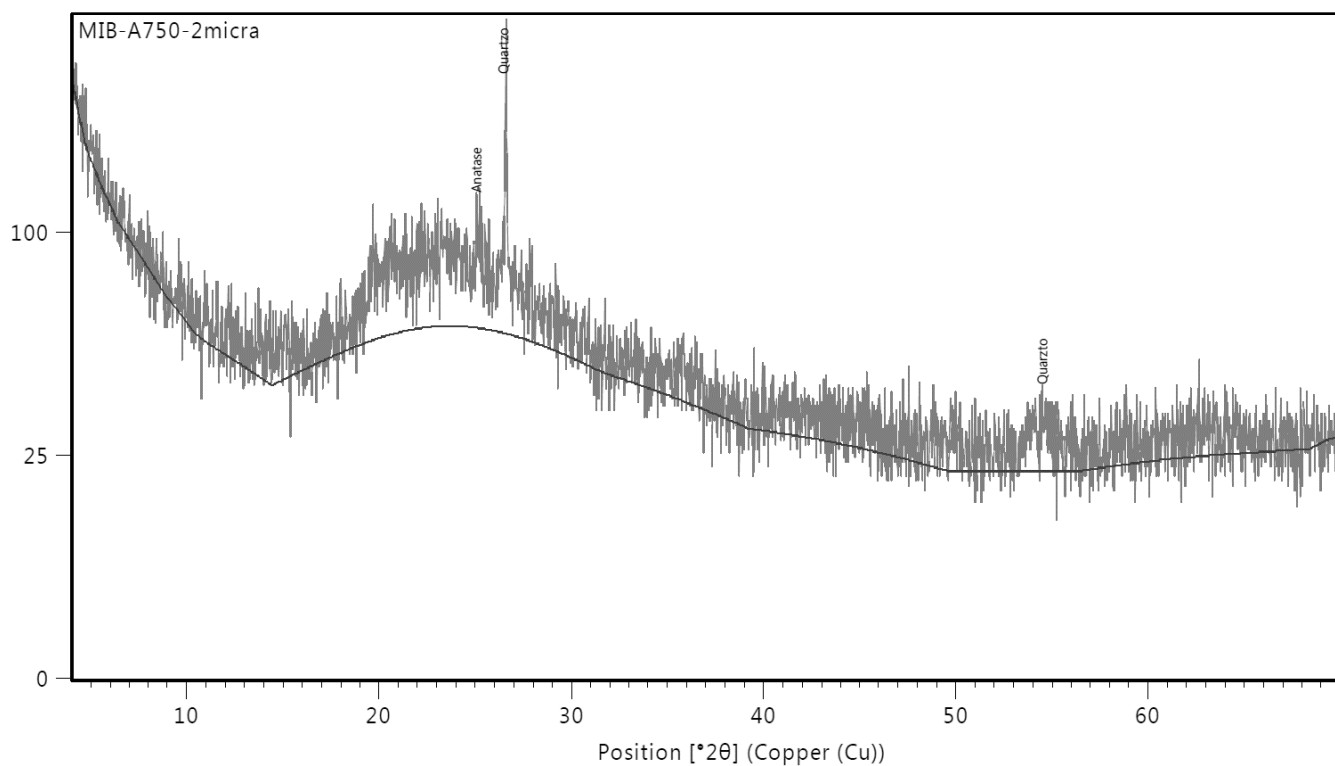
Counts

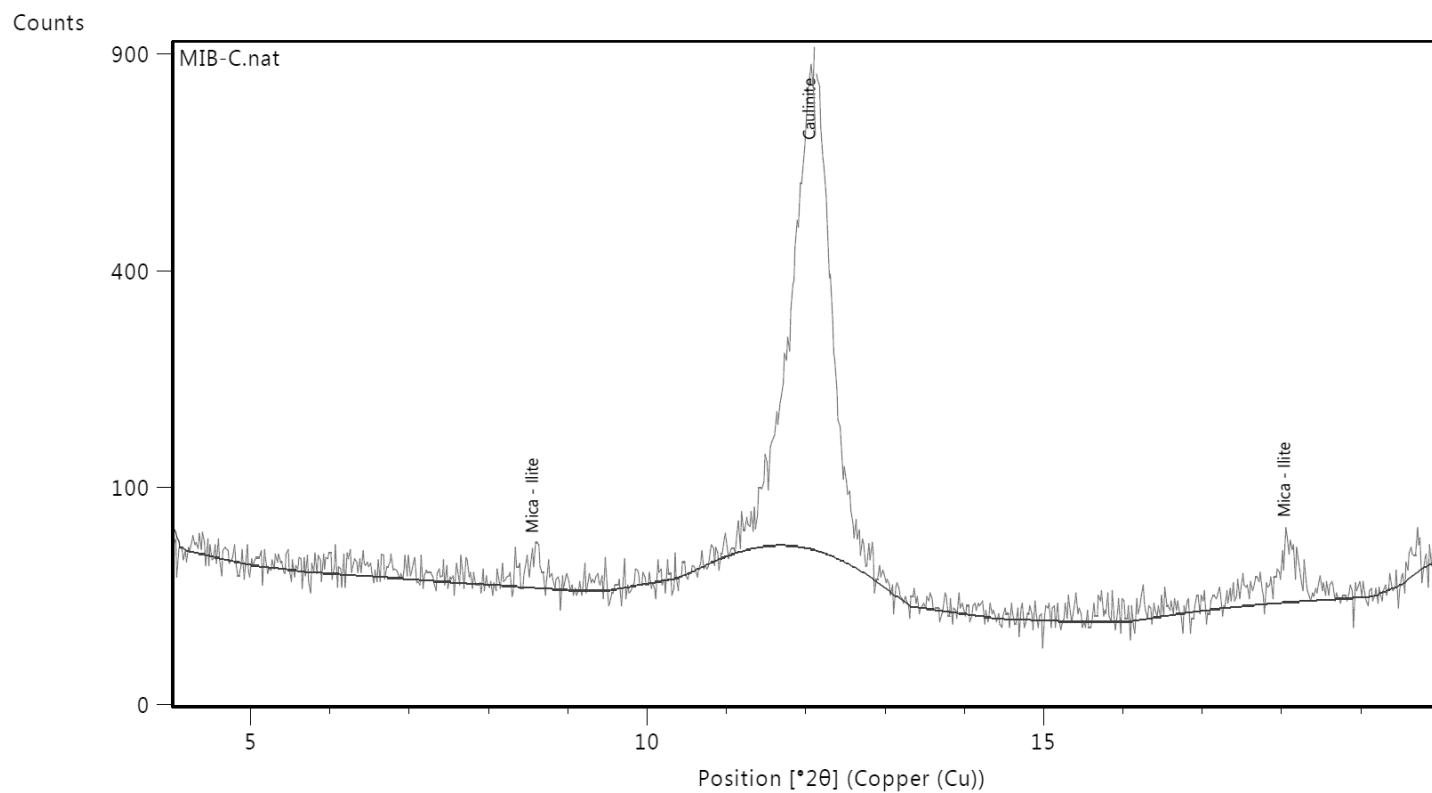
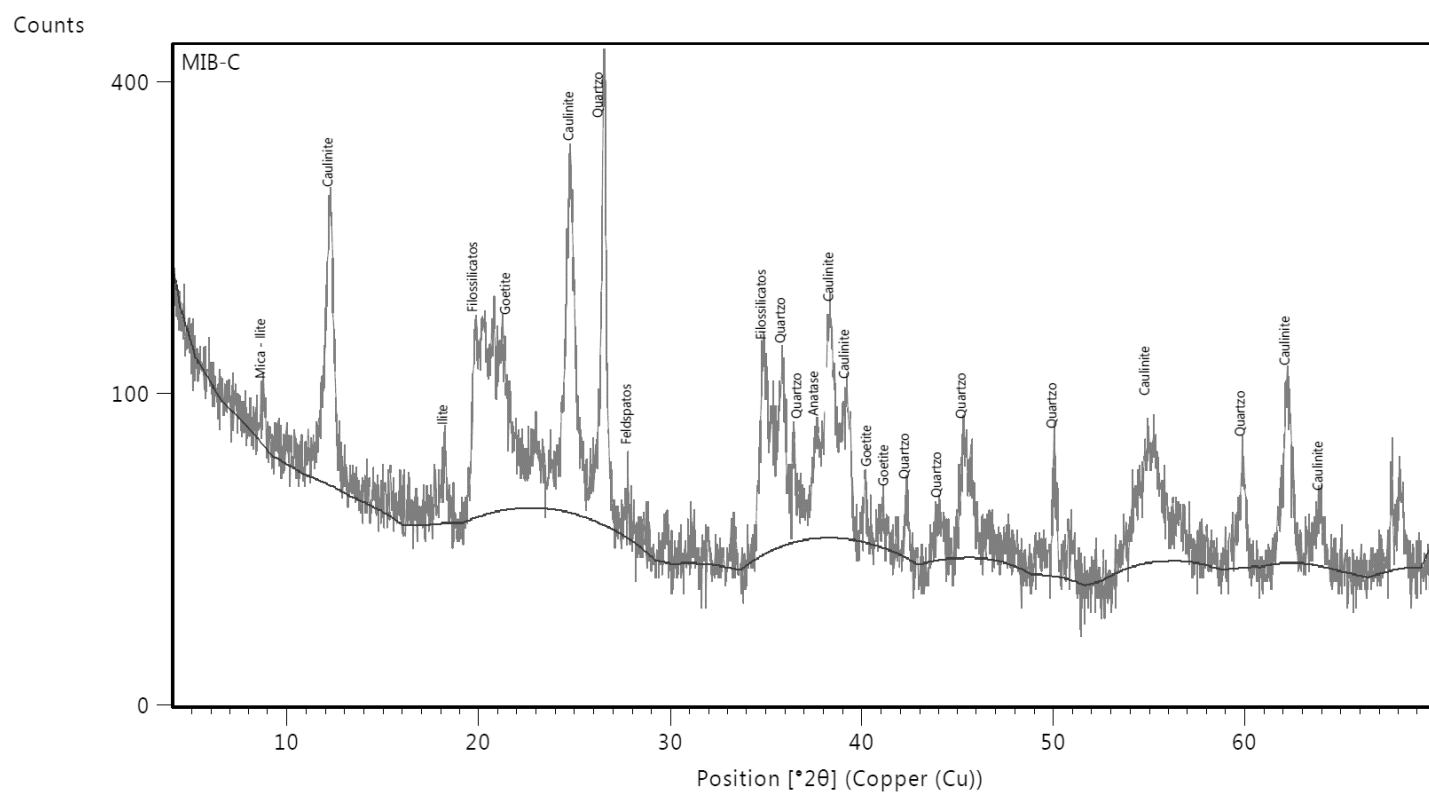


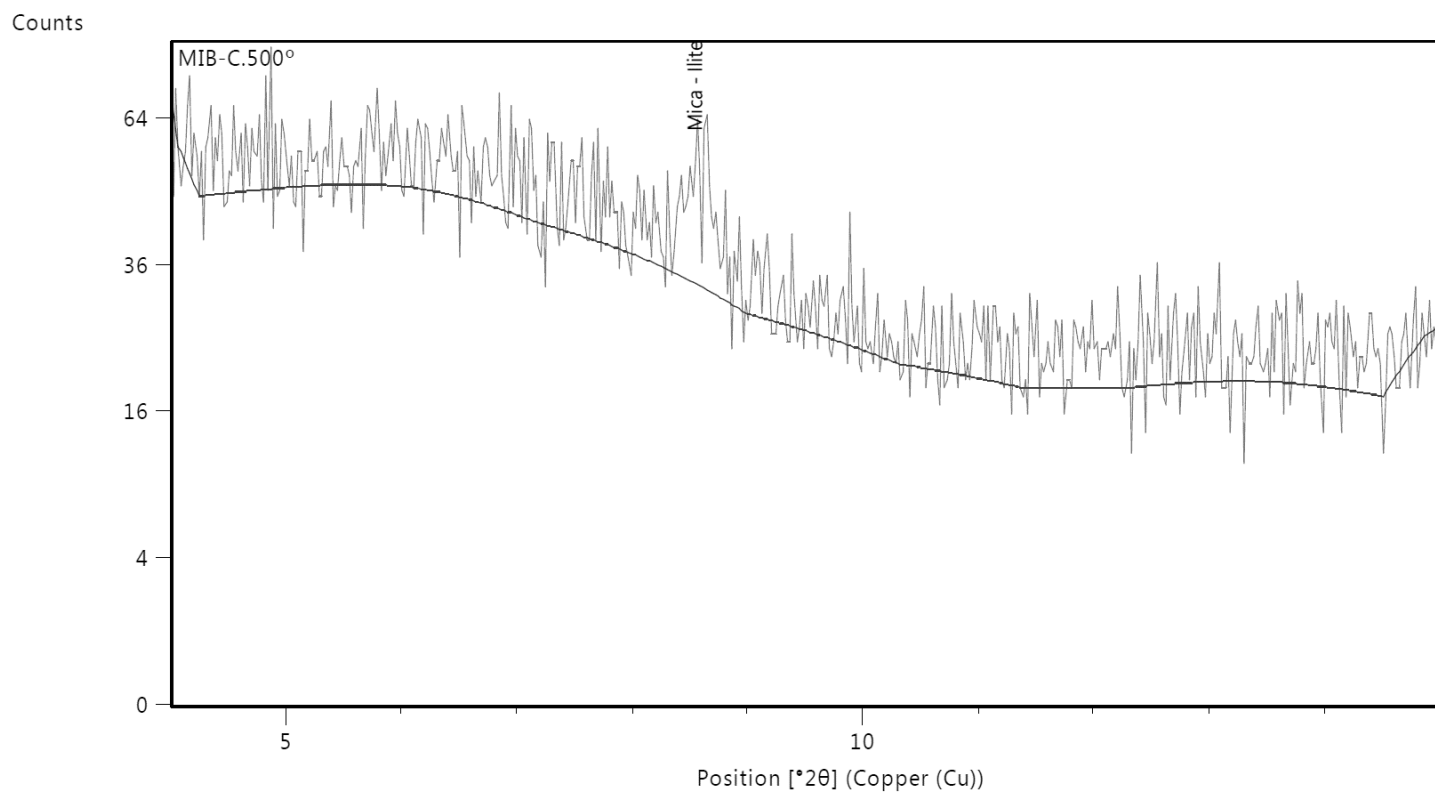
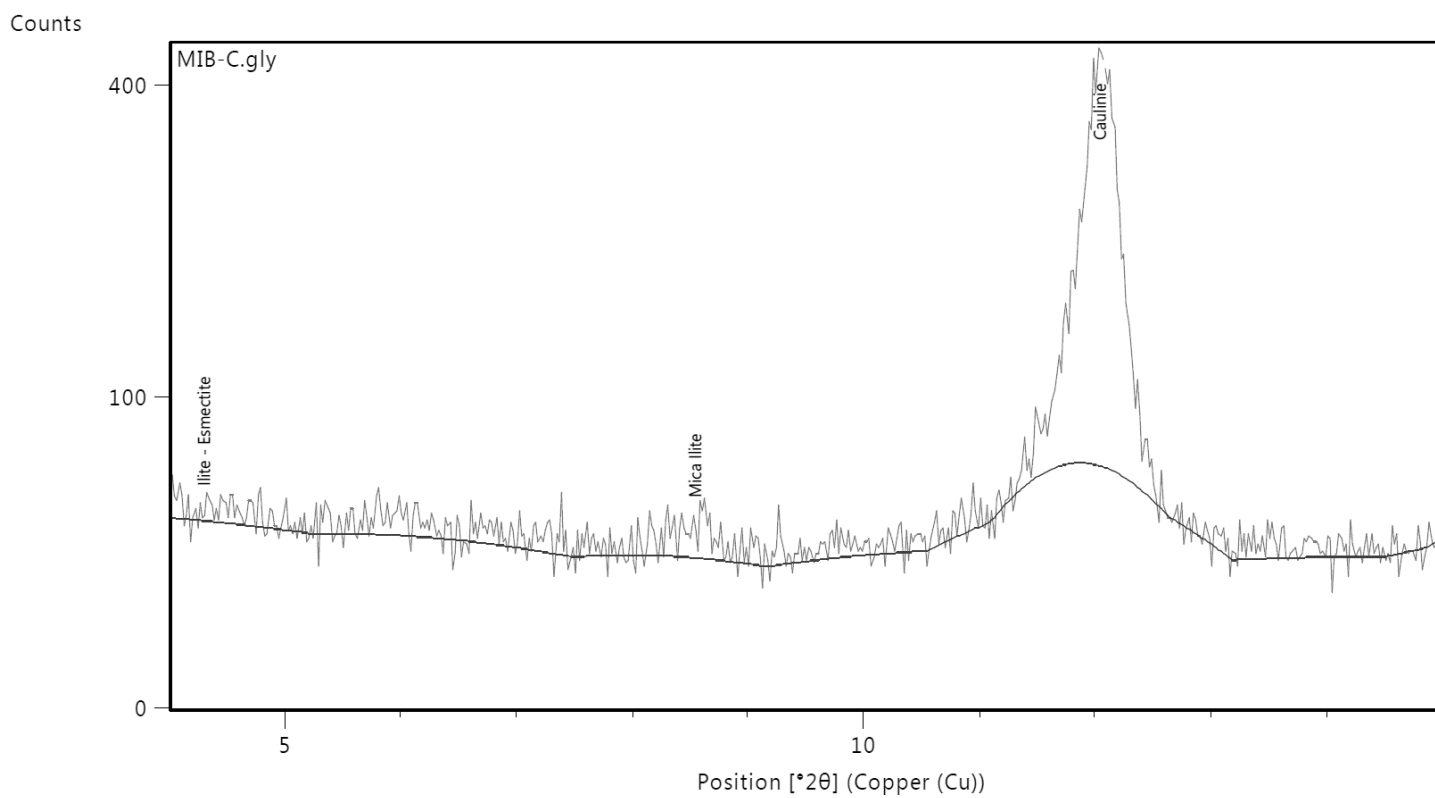
Counts

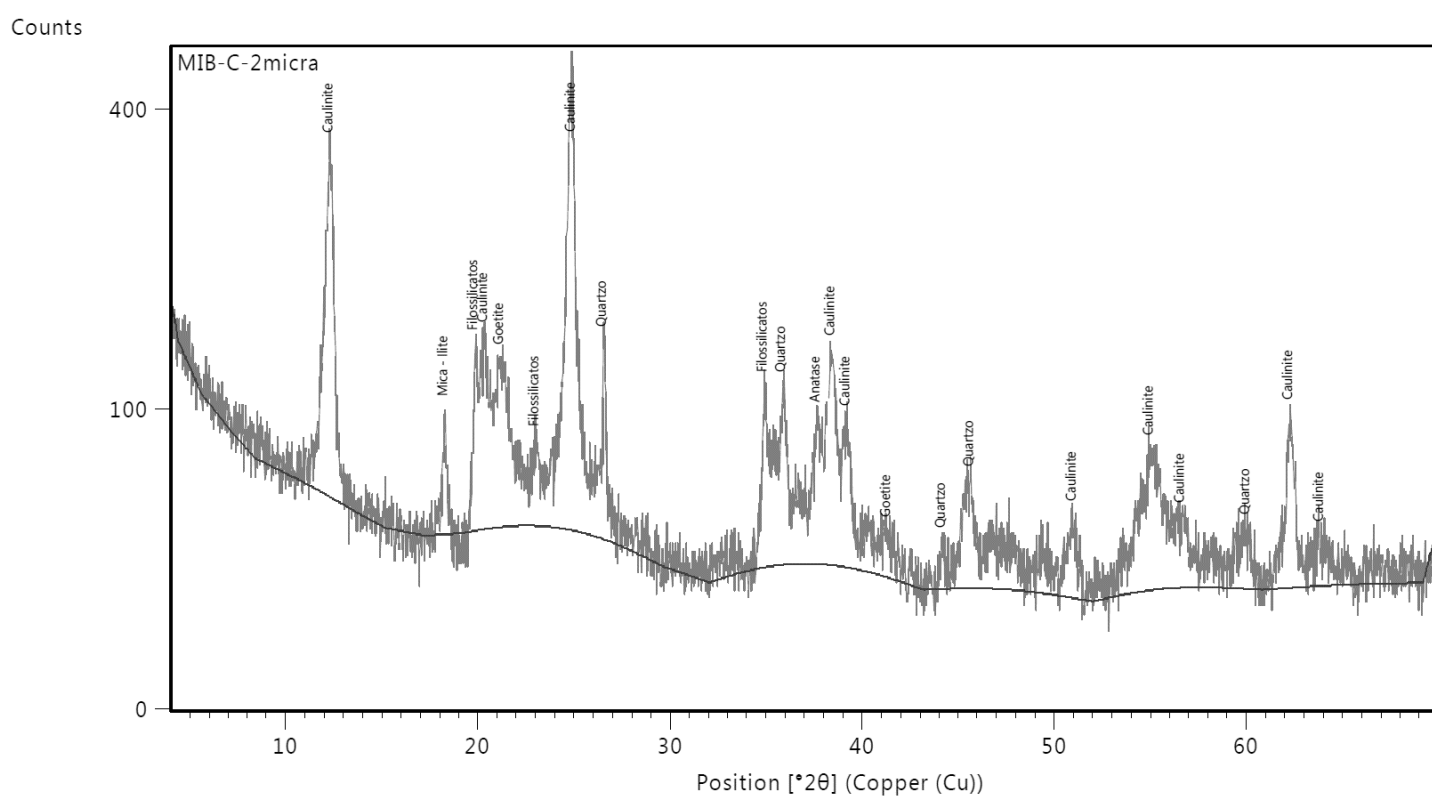


Counts

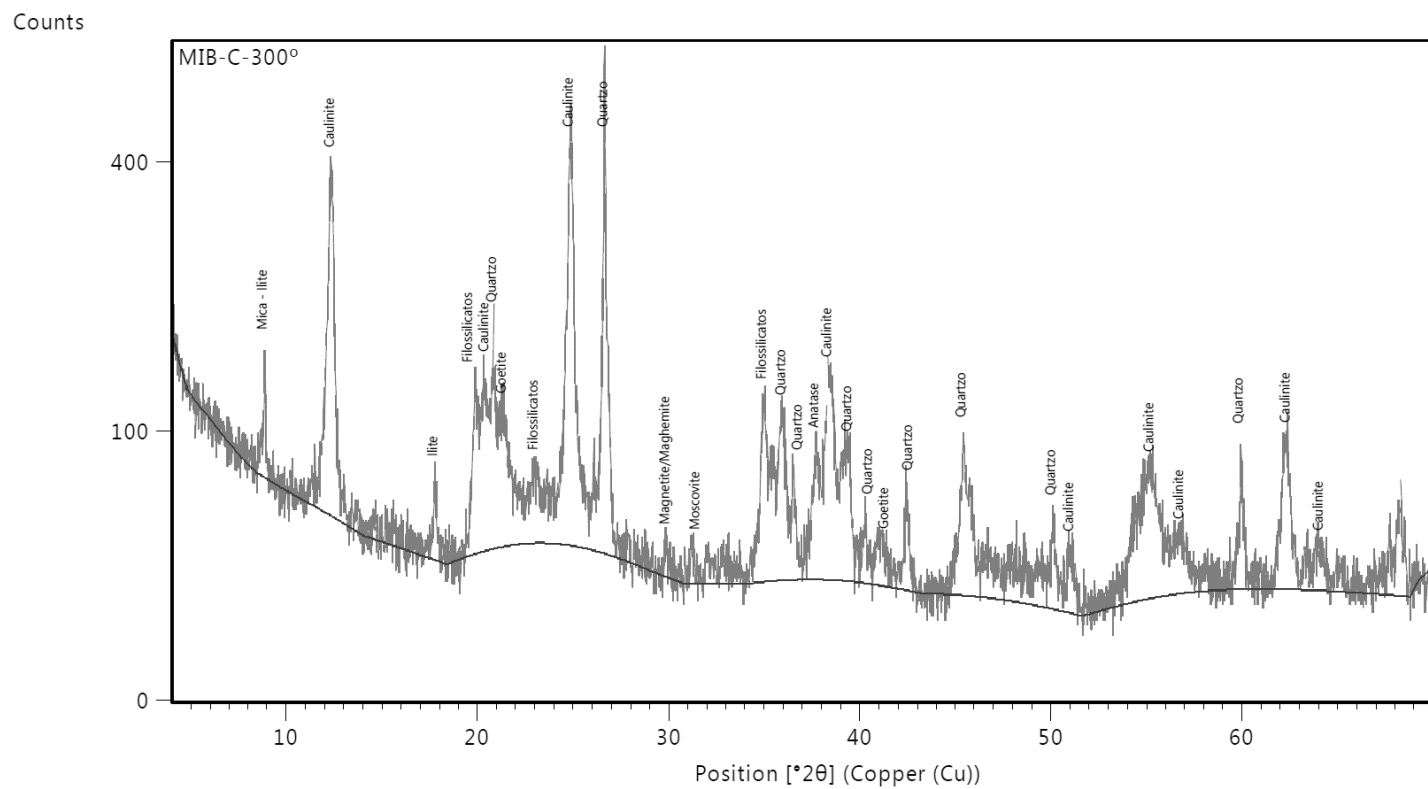


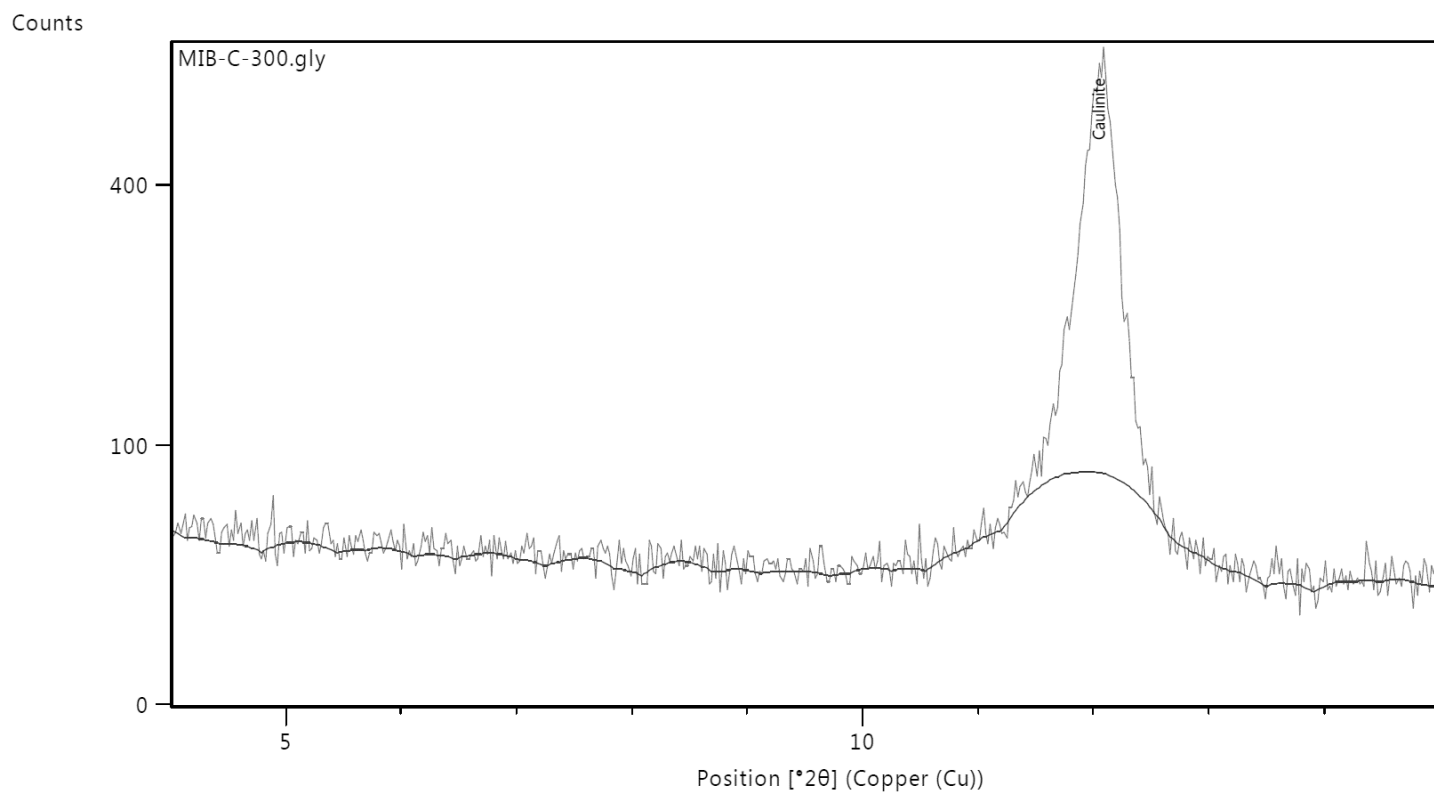
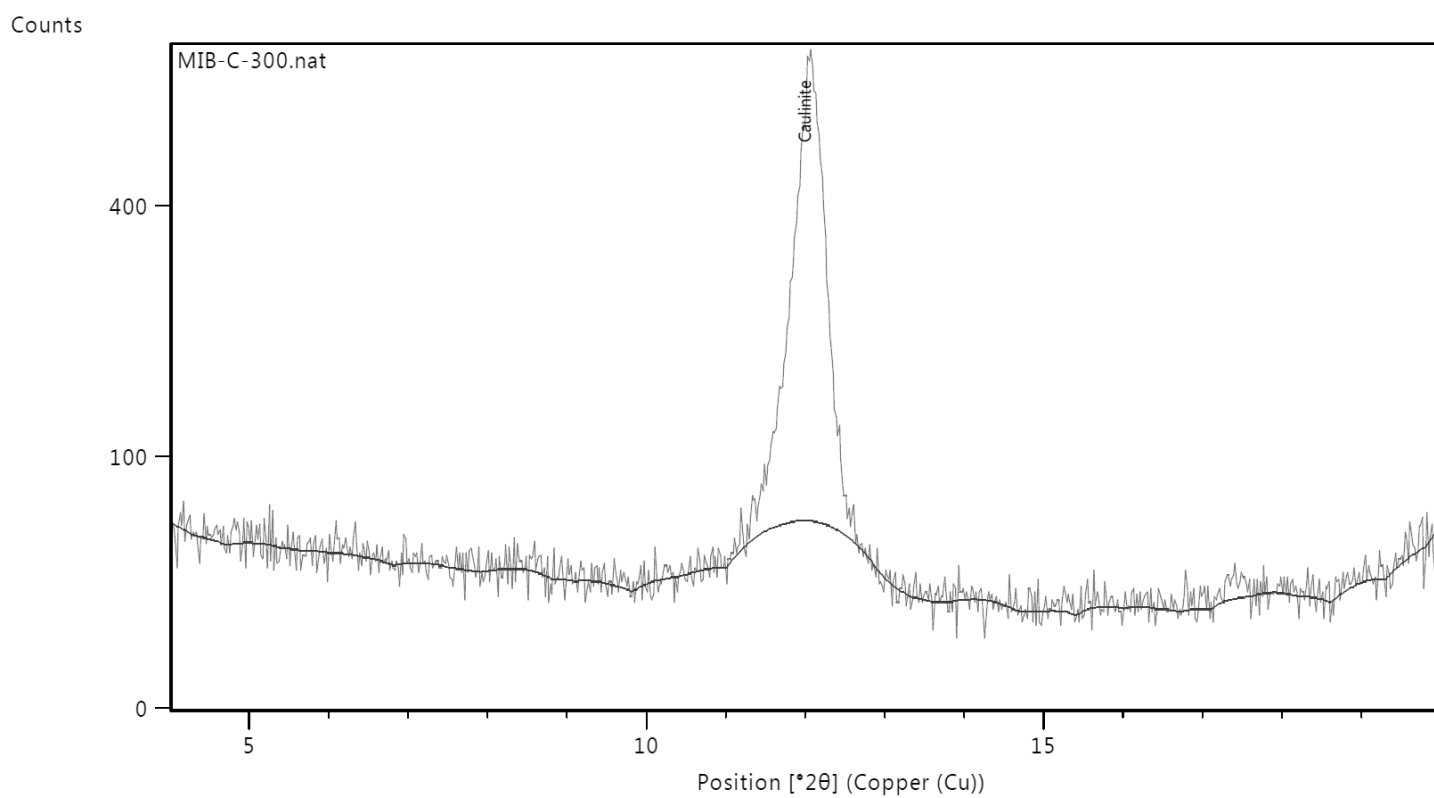
2.5. MIB-C



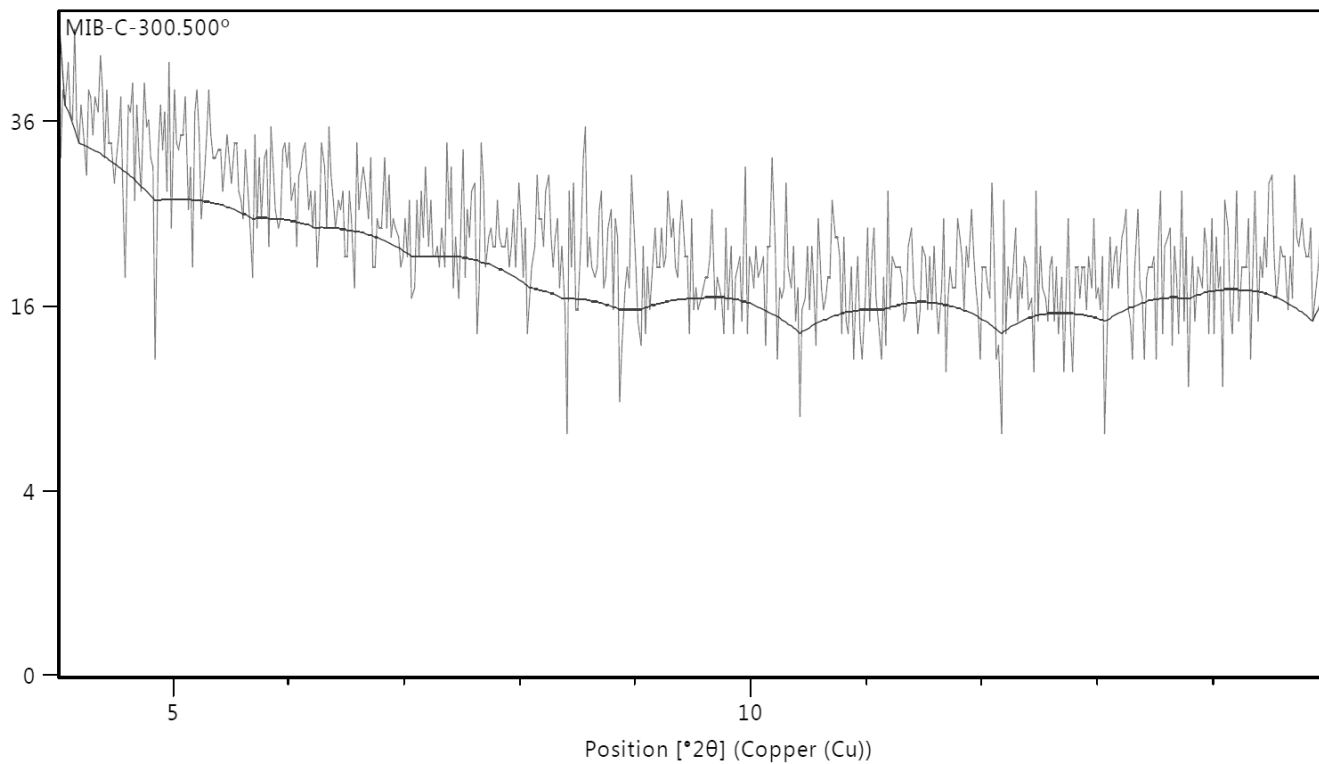


## 2.6. MIB-C 300° C

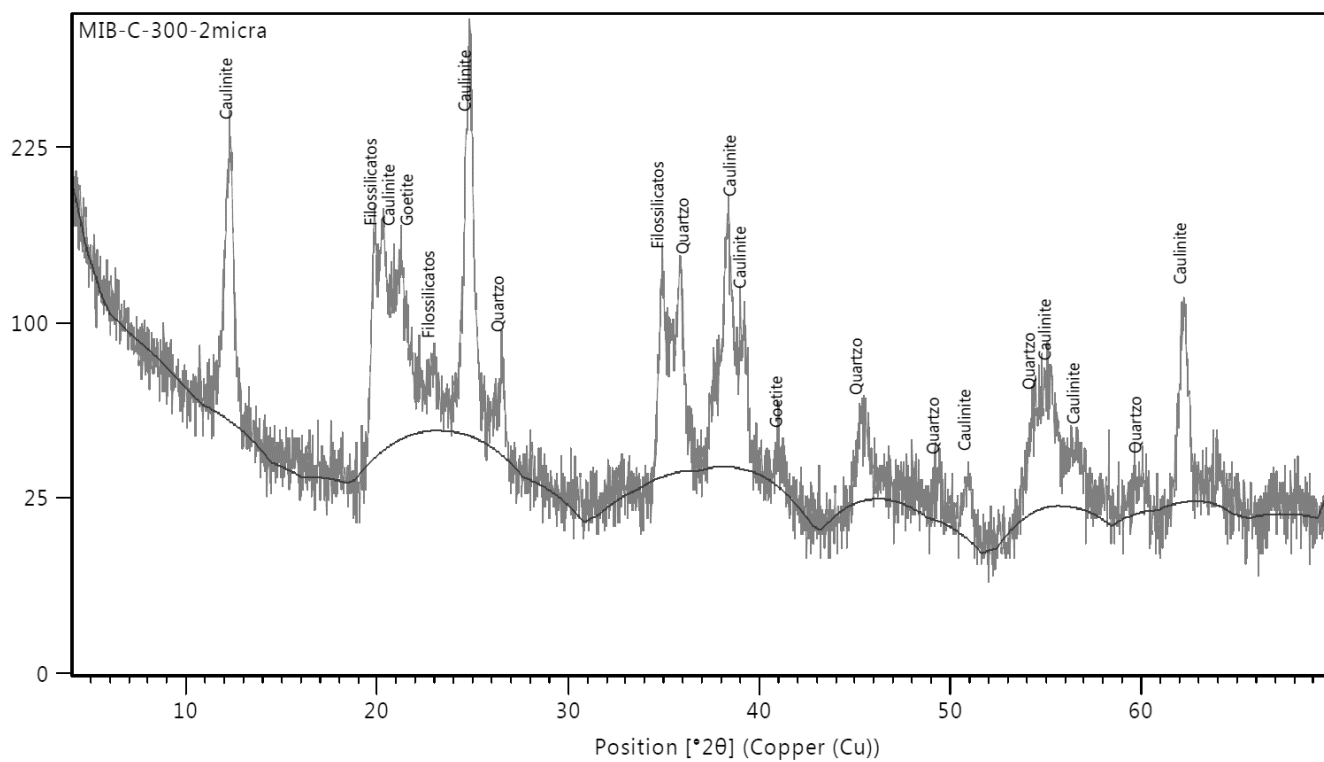




Counts

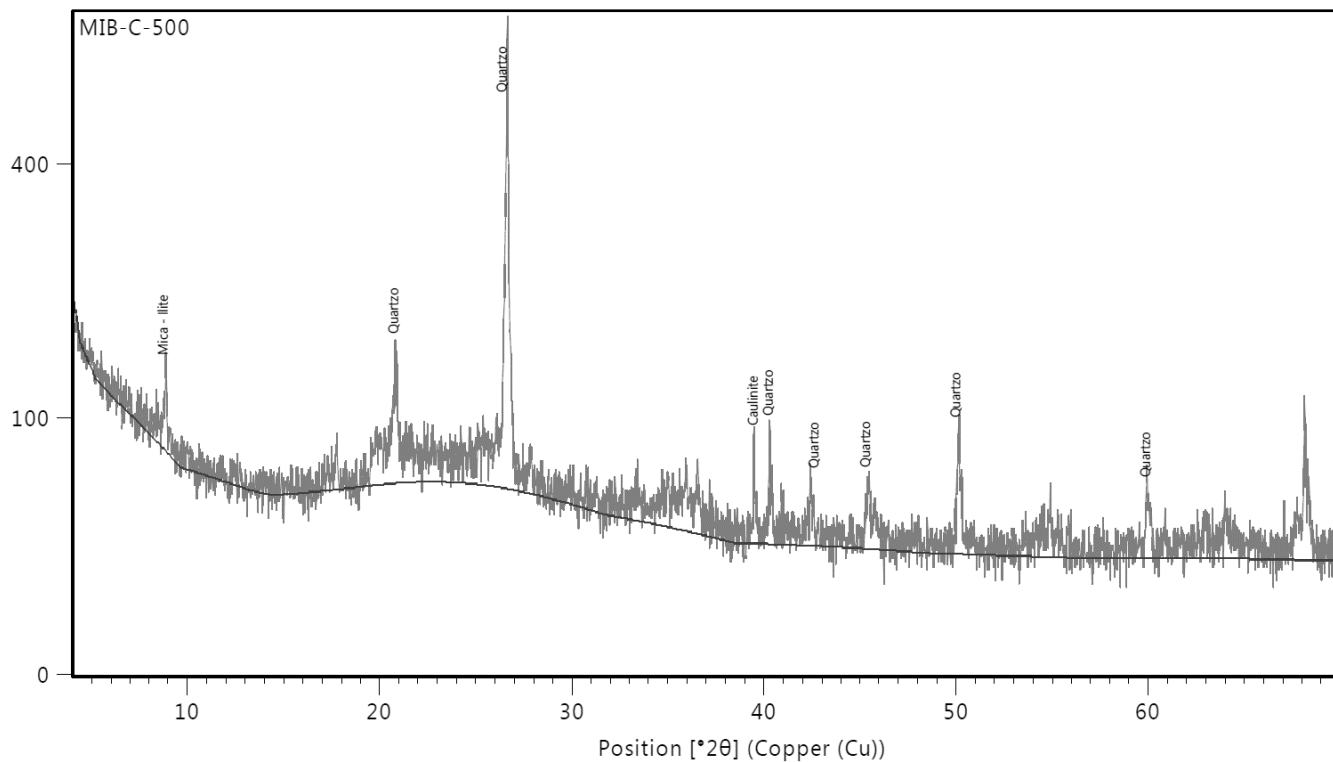


Counts

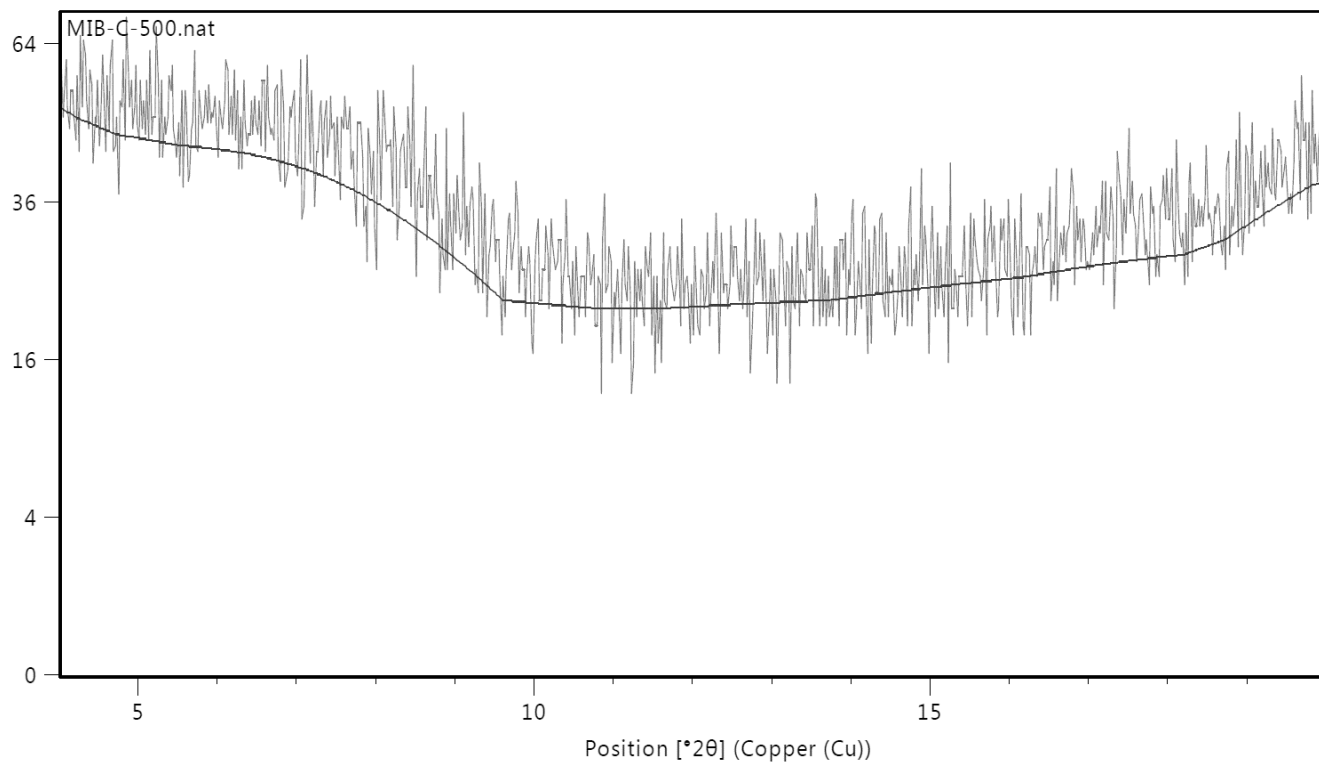


2.7. MIB-C 500° C

Counts

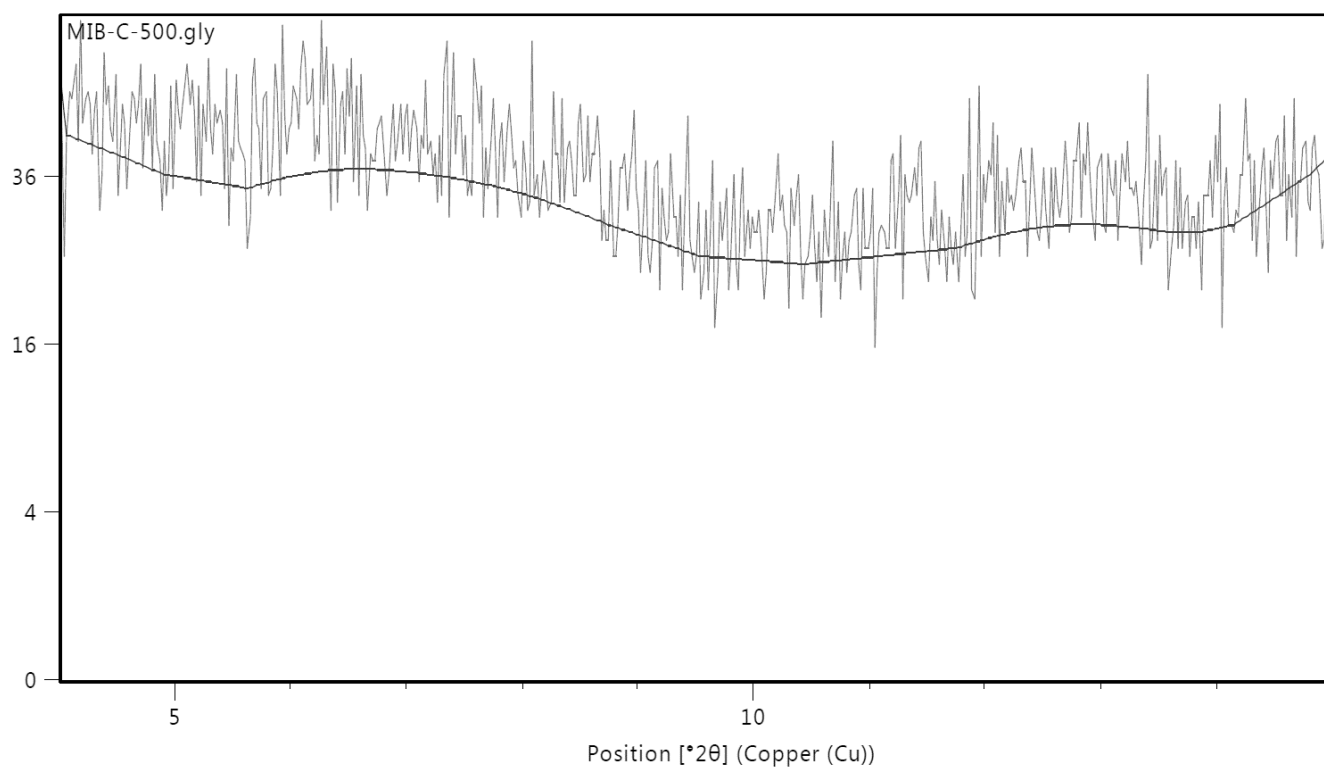


Counts

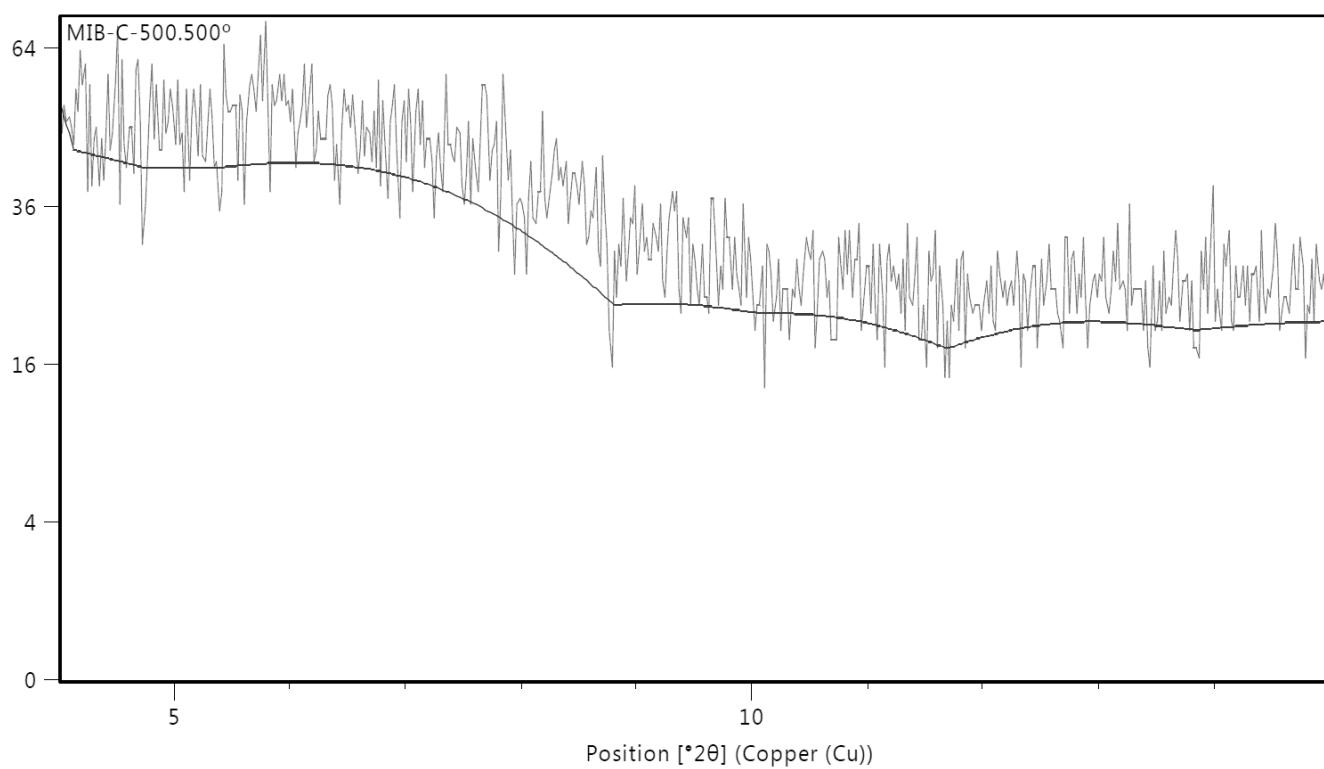




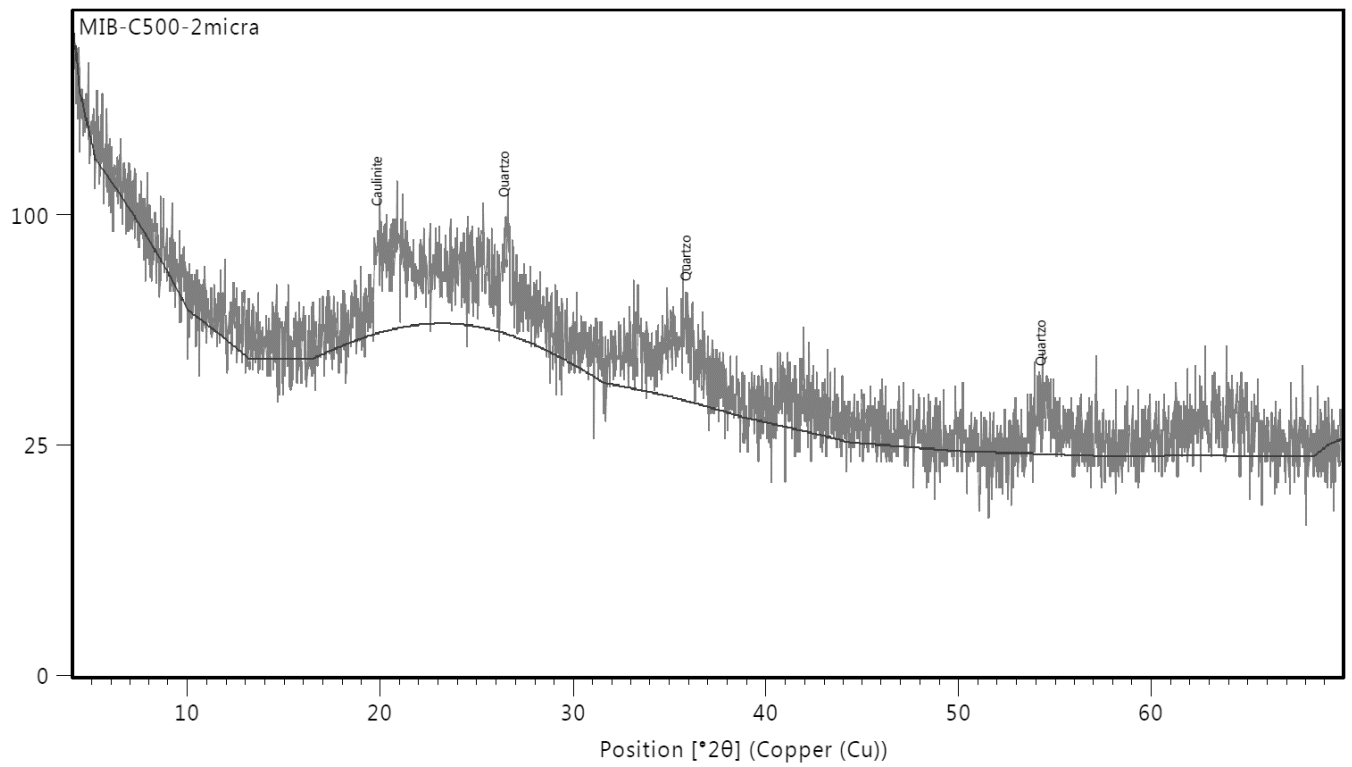
Counts



Counts

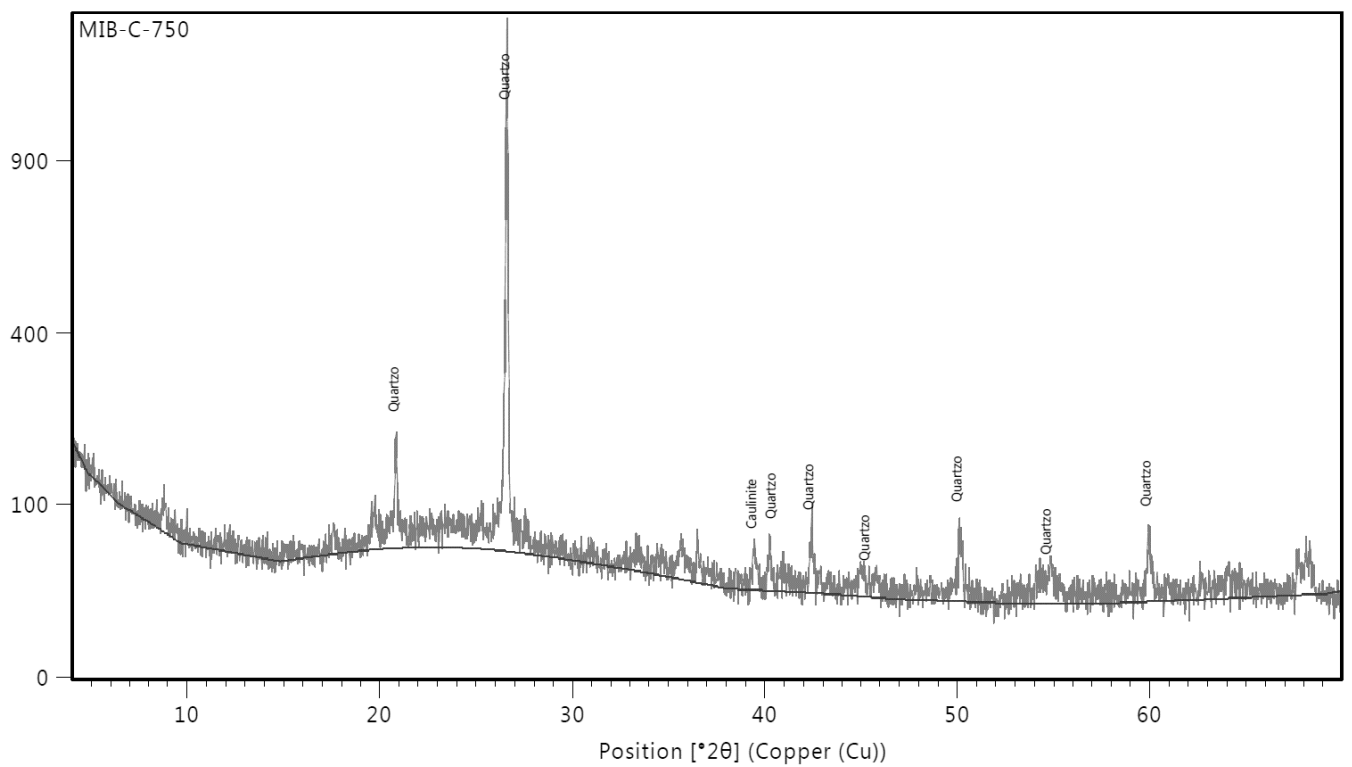


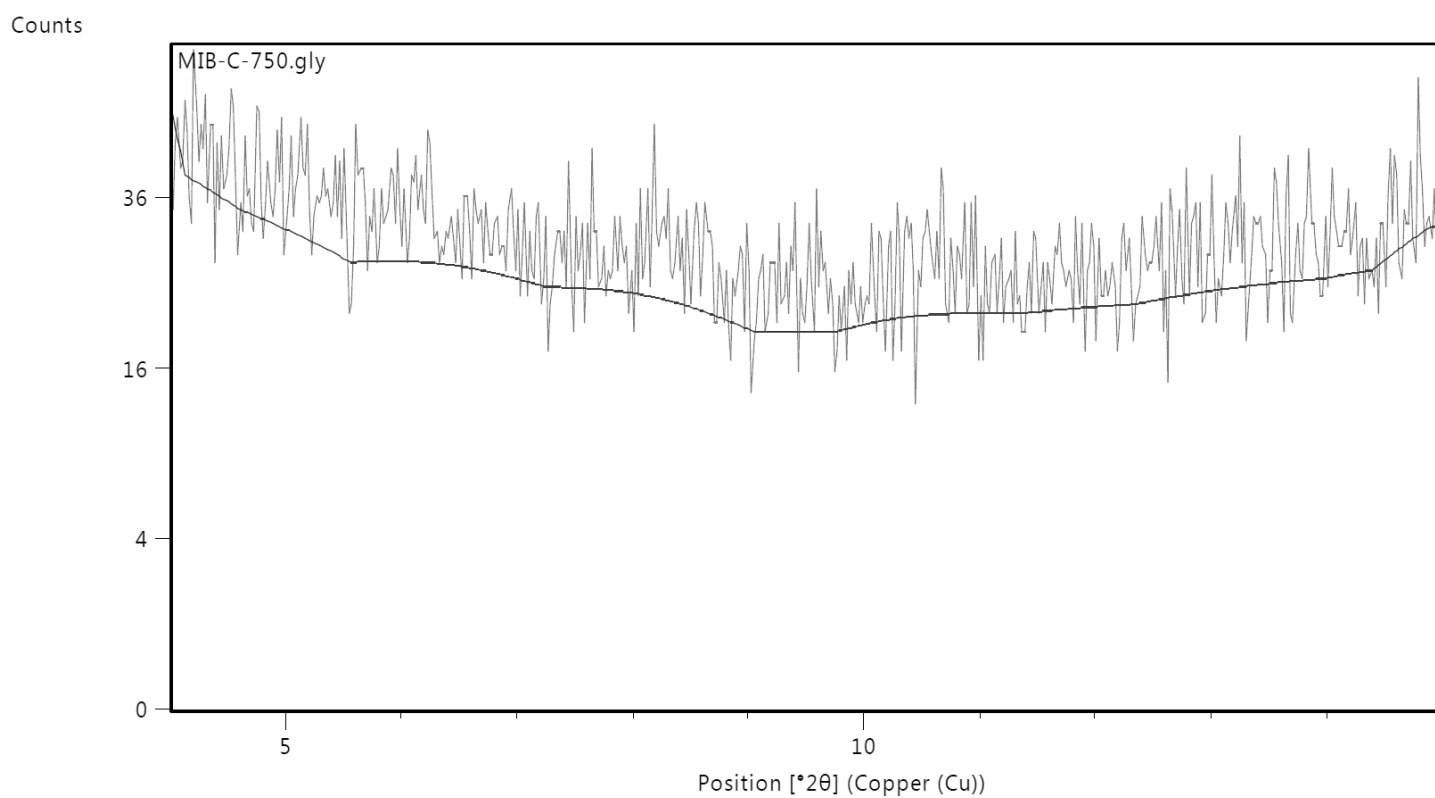
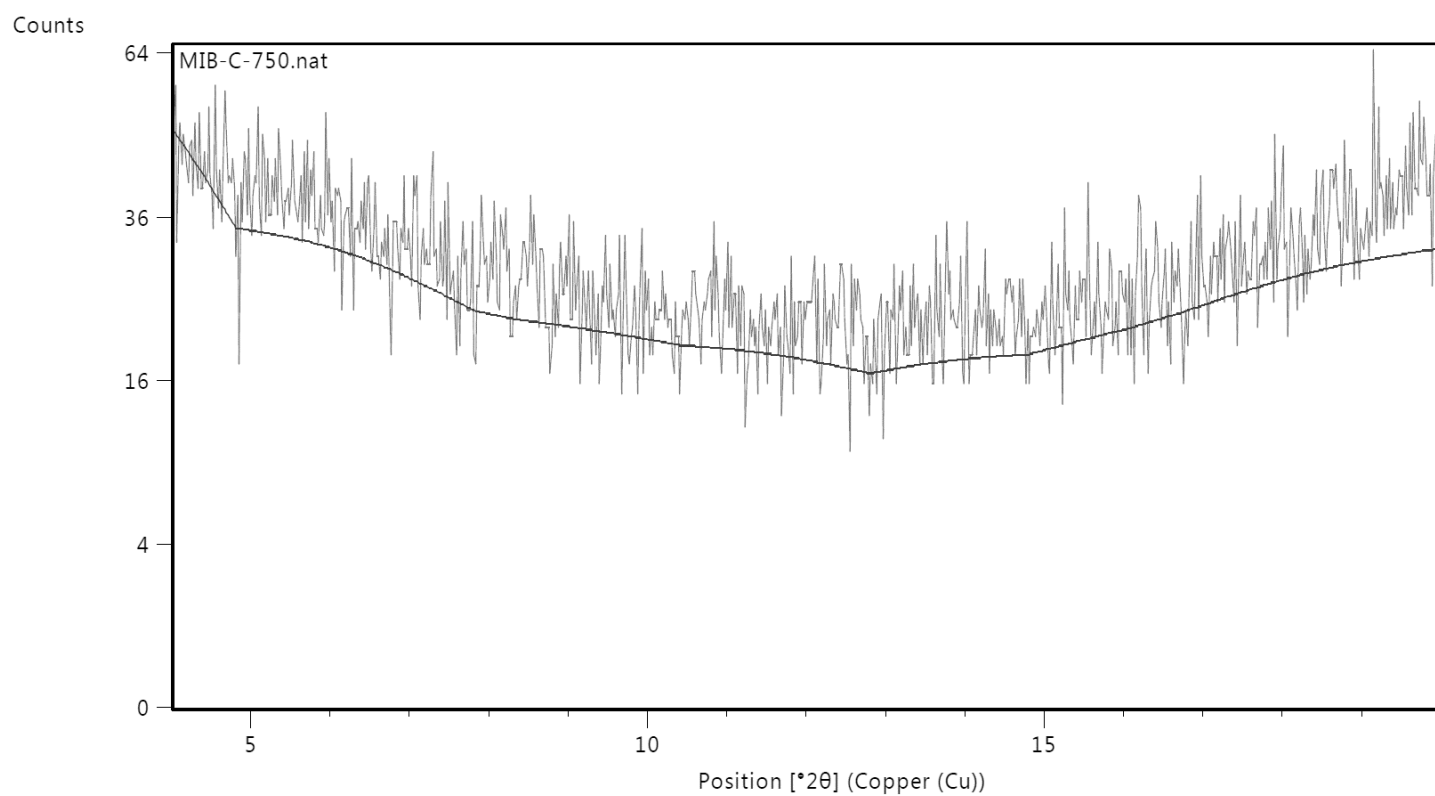
Counts

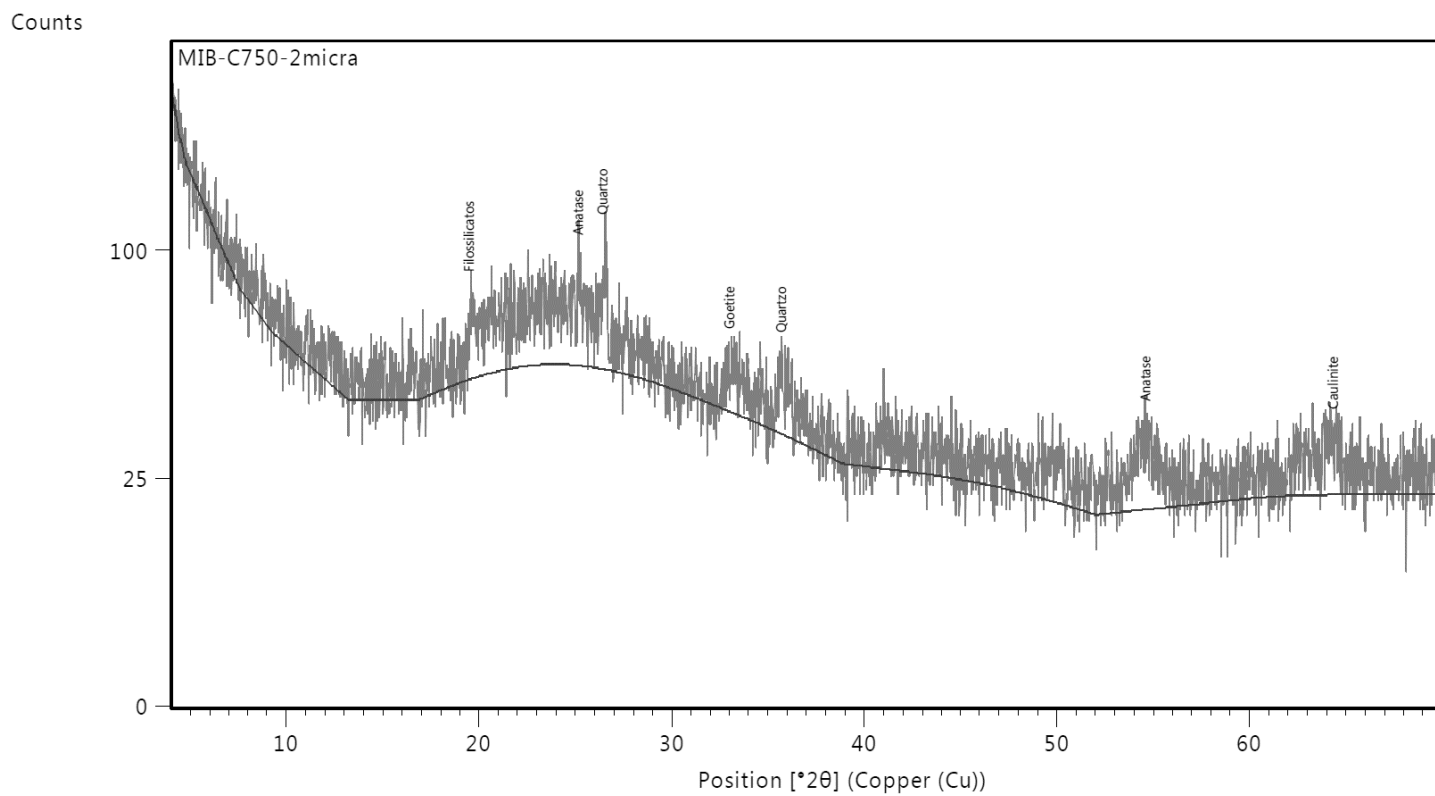
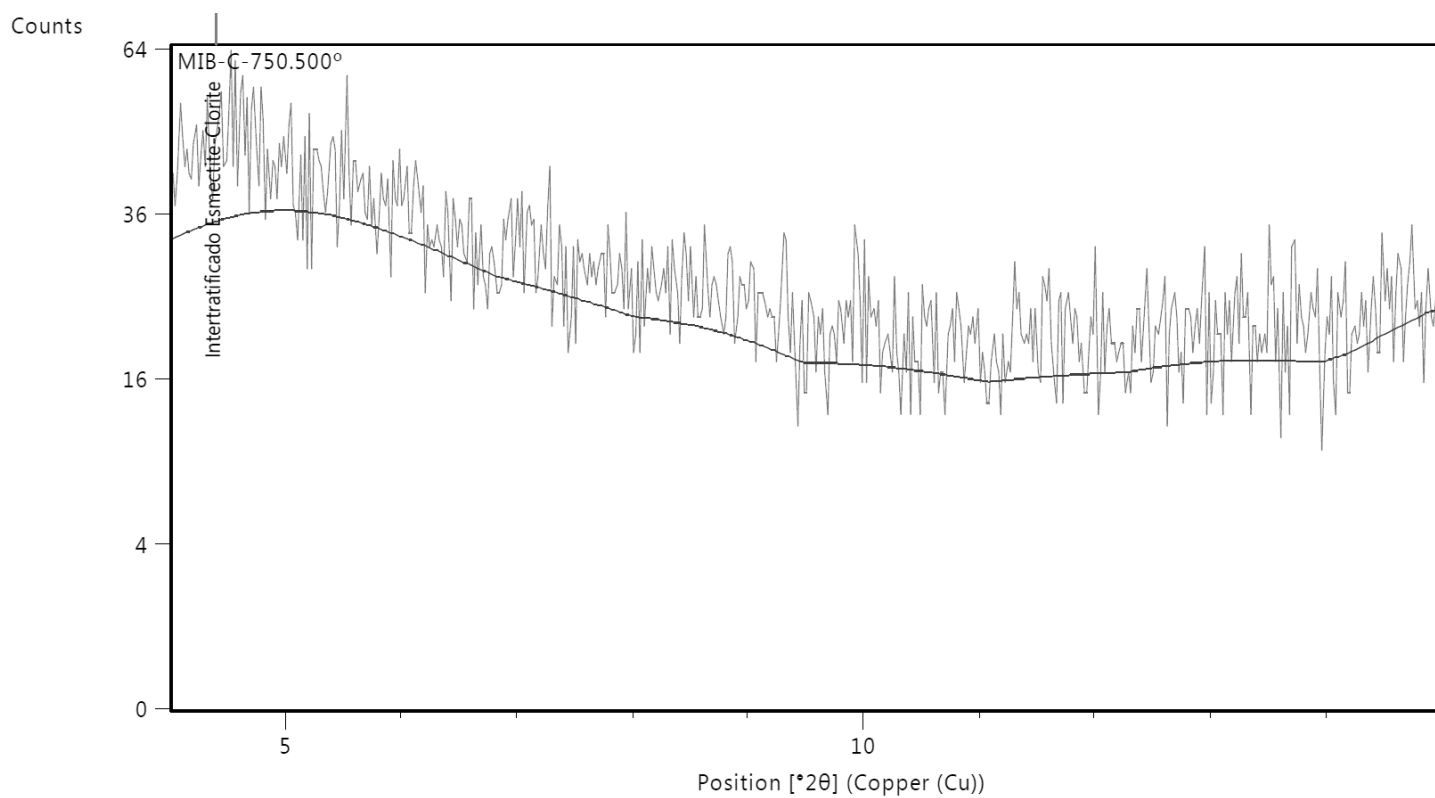


## 2.8. MIB-C 750° C

Counts

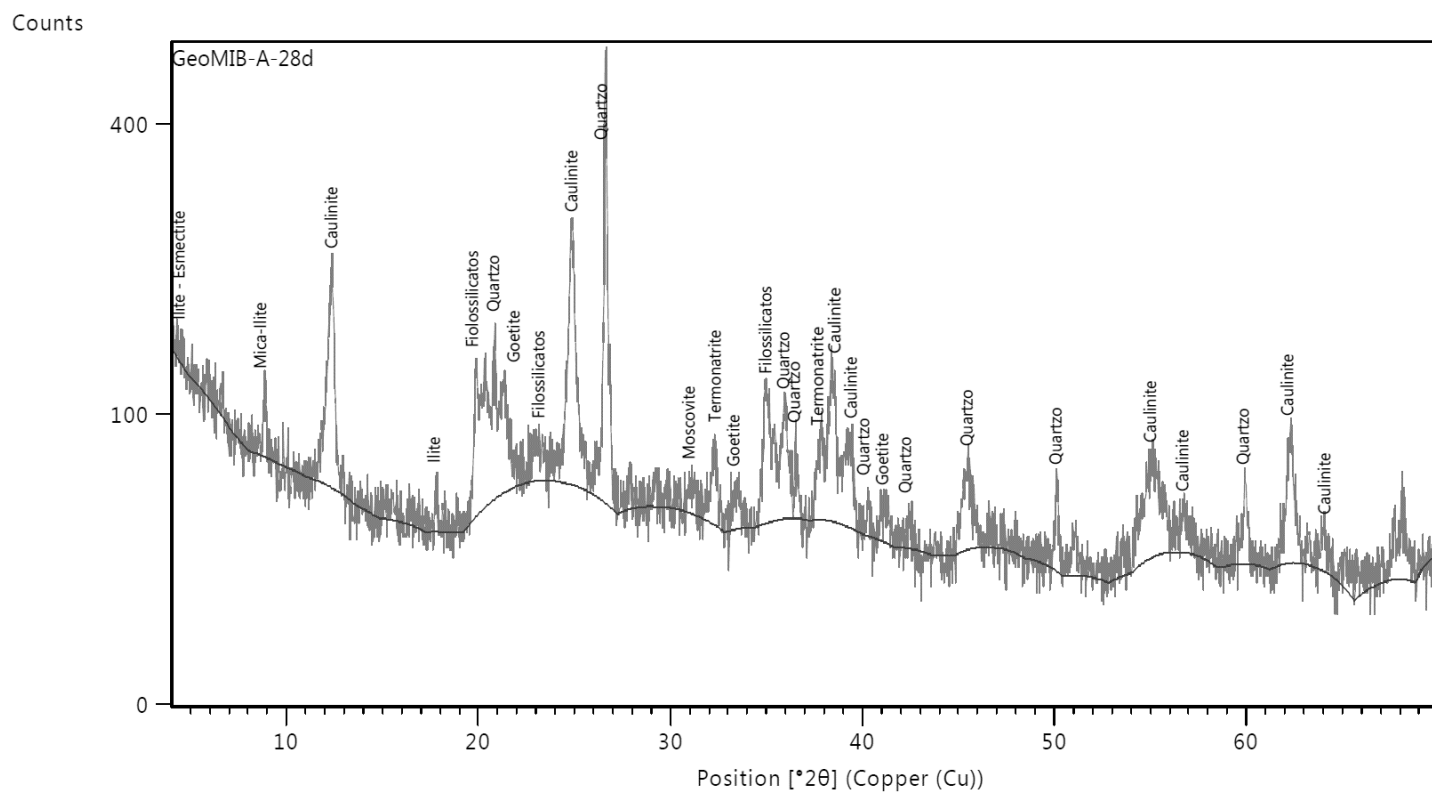




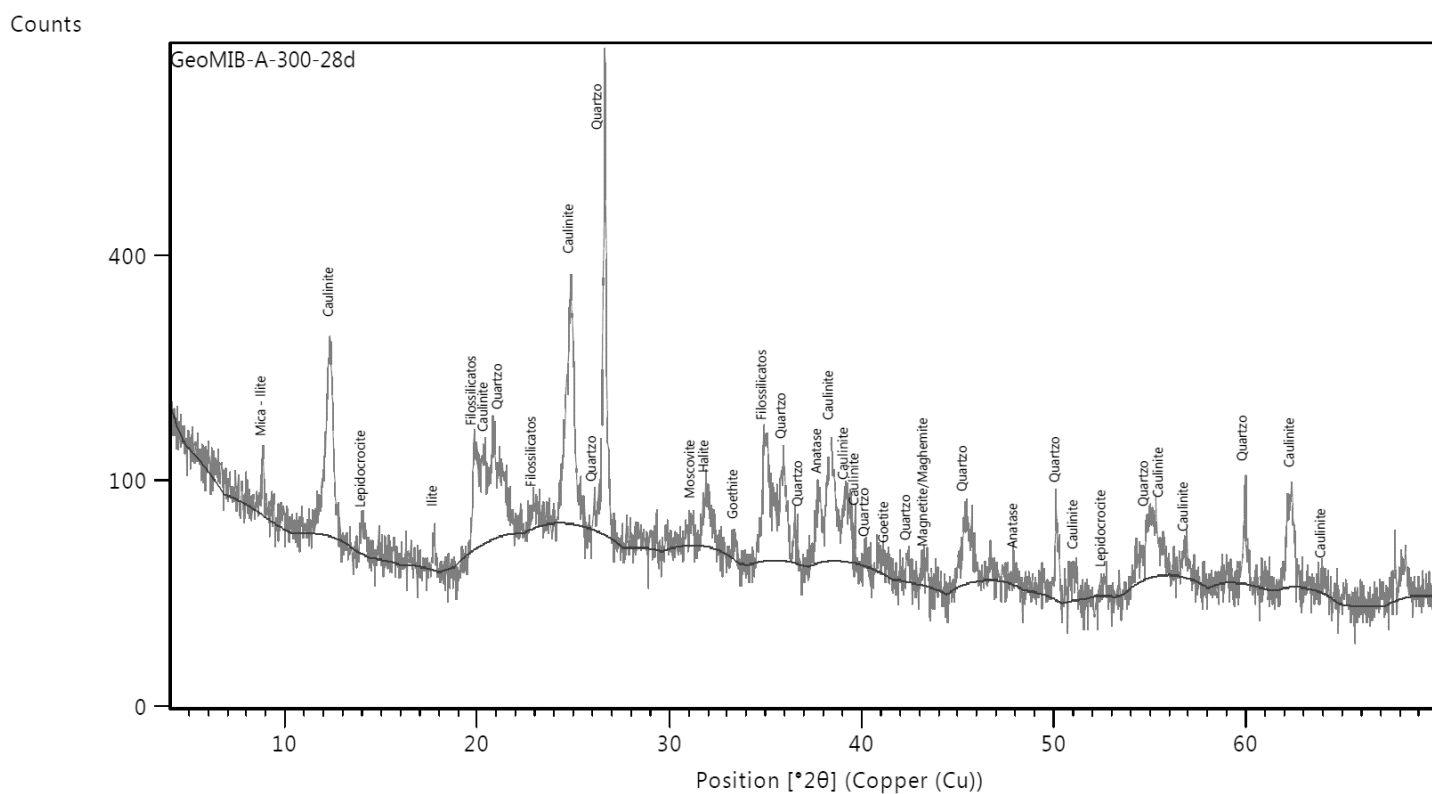


### 3. Difractogramas – Geopolímeros 28 días

#### 3.1. GeoMIB-A

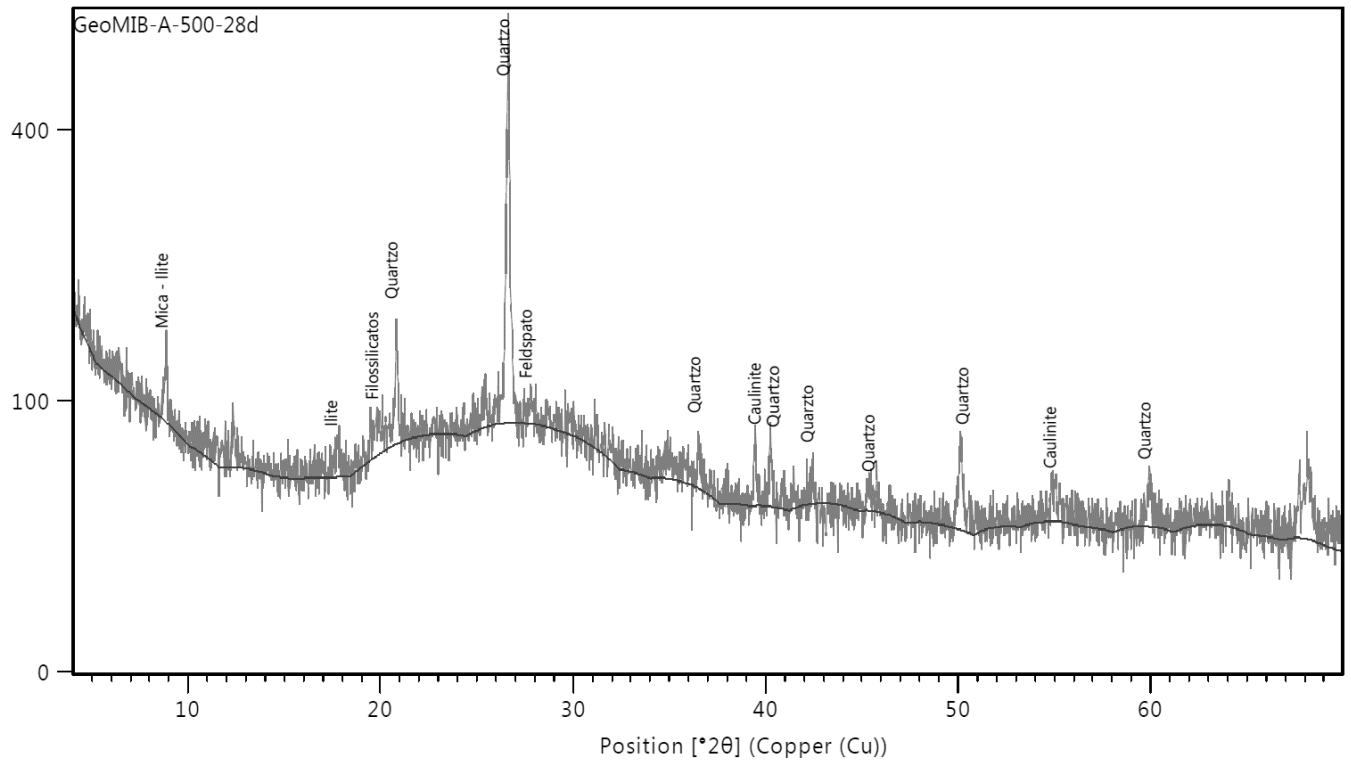


#### 3.2. GeoMIB-A 300°C



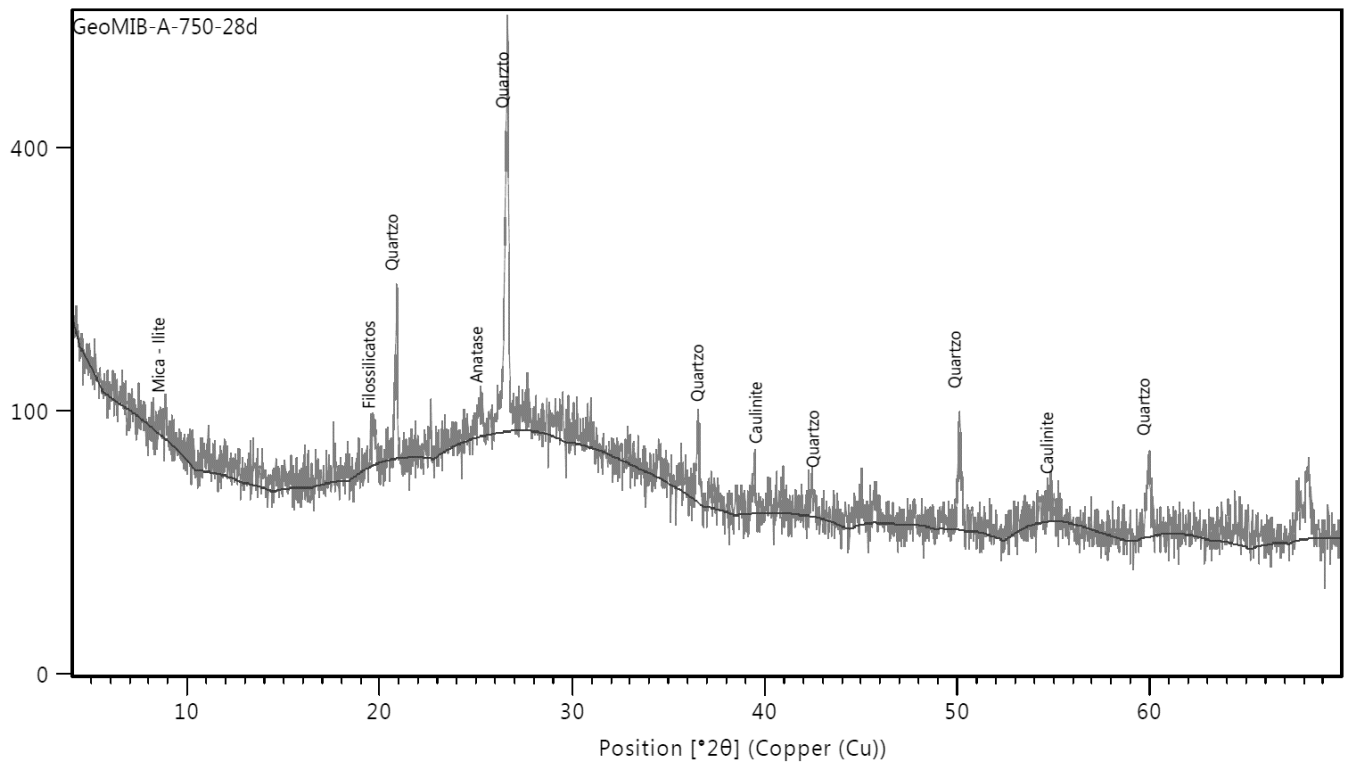
## 3.3. GeoMIB-A 500°C

Counts



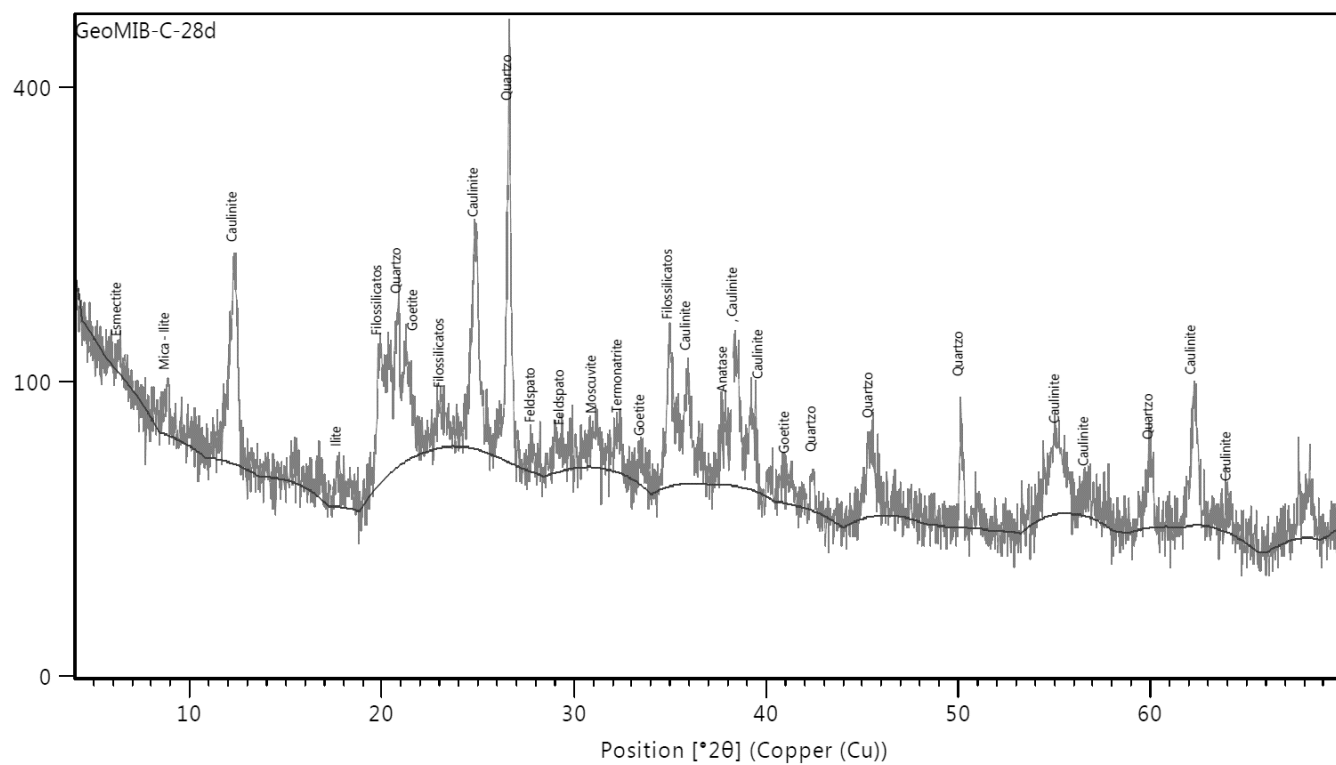
## 3.4. GeoMIB-A 750°C

Counts



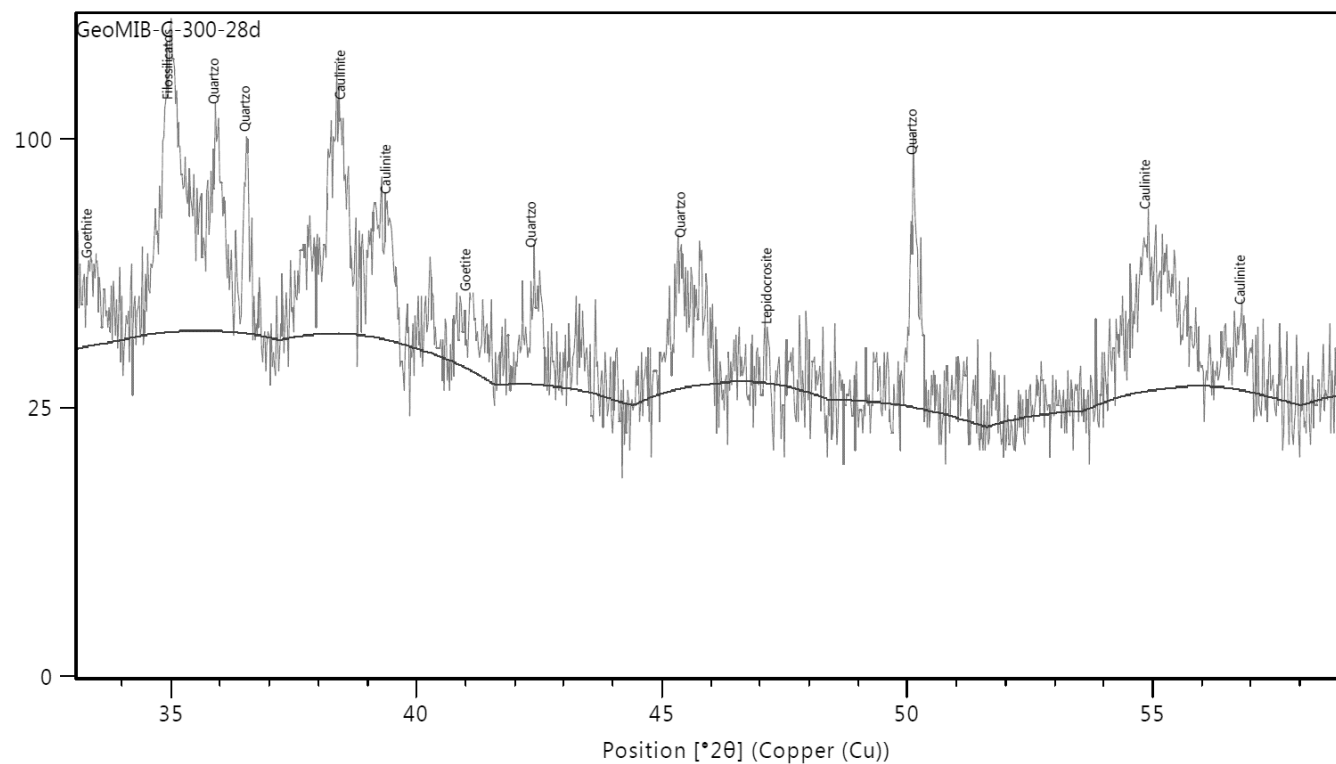
### 3.5. GeoMIB-C

Counts



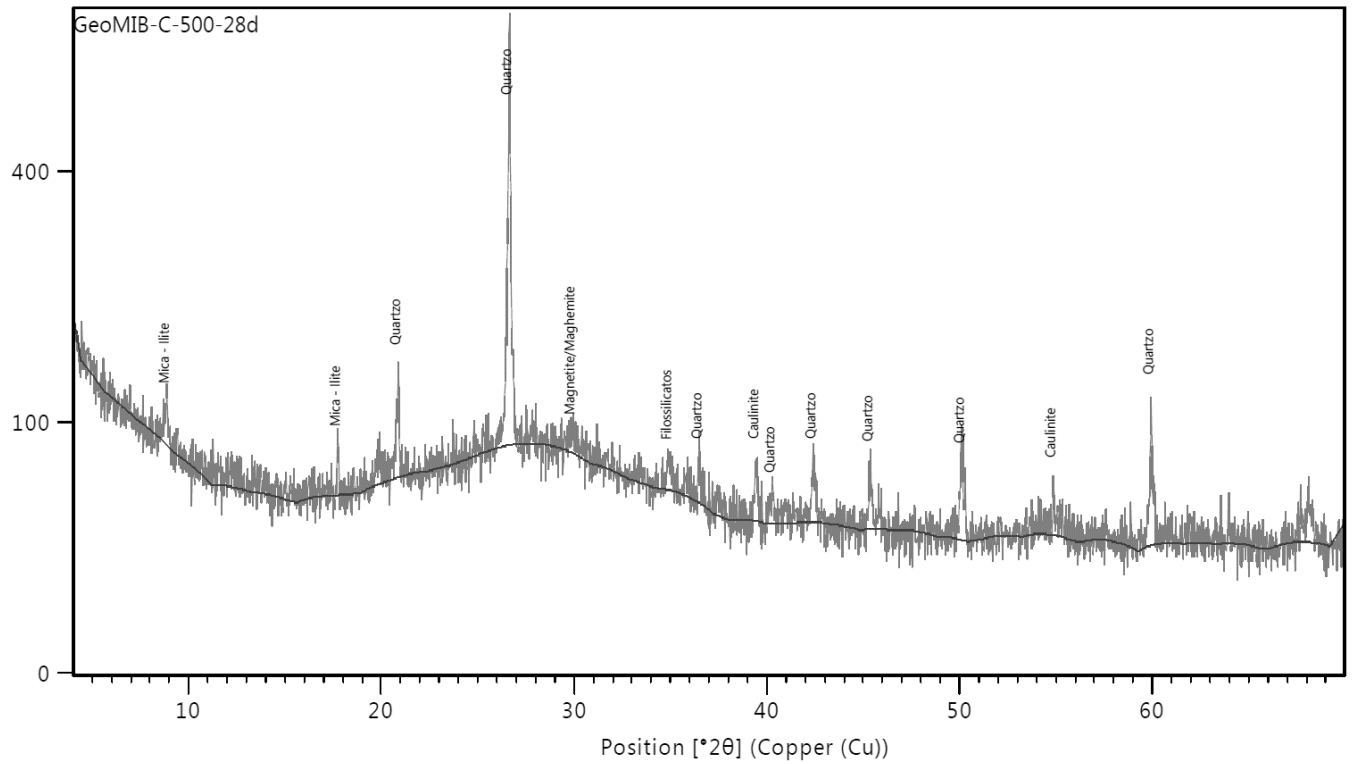
### 3.6. GeoMIB-C 300°C

Counts



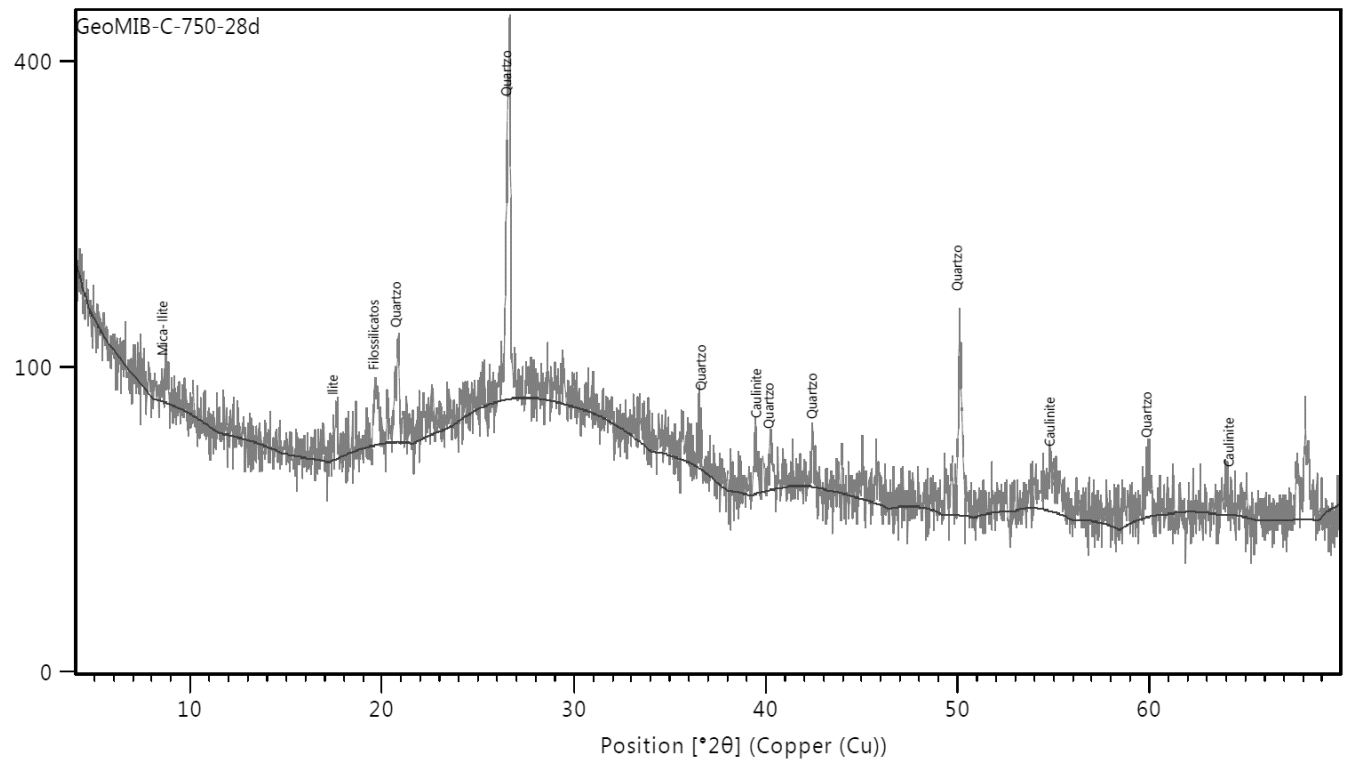
### 3.7. GeoMIB-C 500°C

Counts



### 3.8. GeoMIB-C 750°C

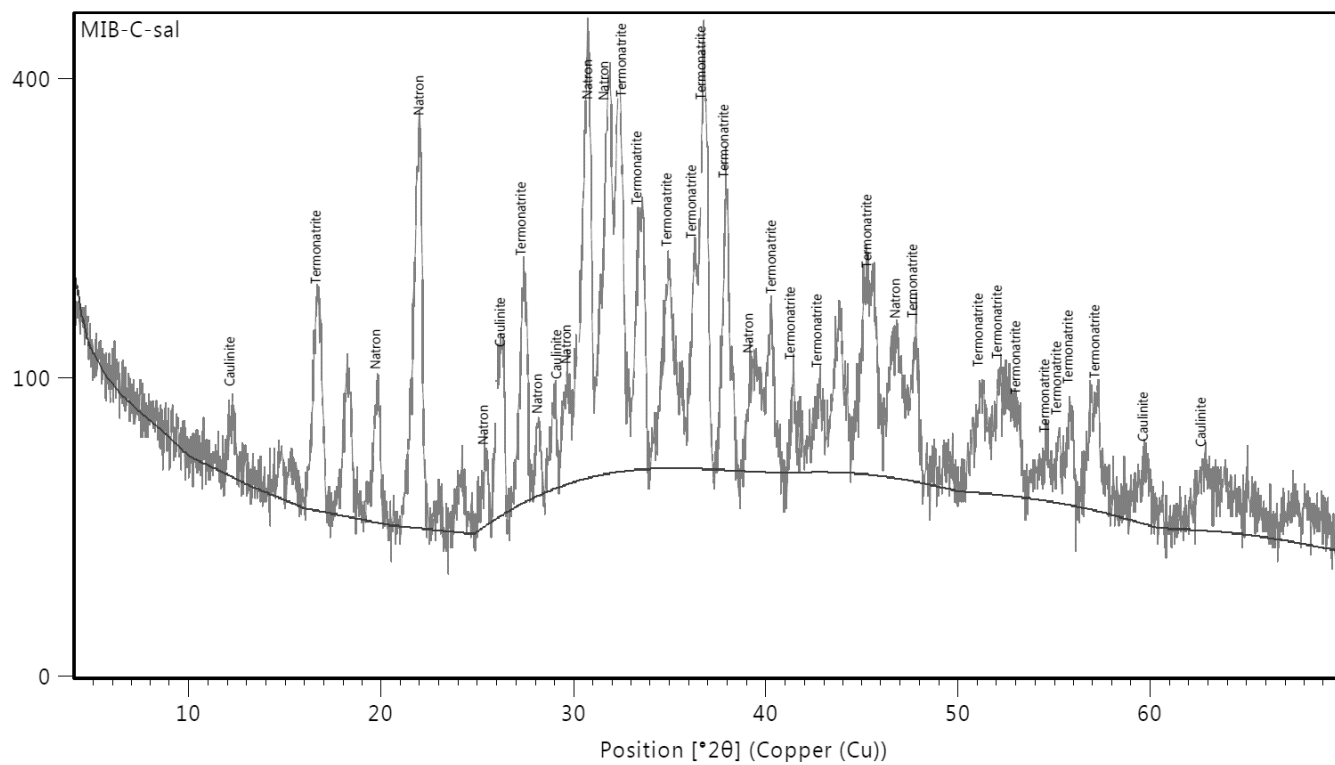
Counts





#### 4. Difractograma – Sal

Counts



## 5. Análise Química

### 5.1. MIB-A

|                 | Elementos Maiores (%) |       |                                |                  |                               |                 |                  |       |                  |       |                                |       |       |       |       |       | LOI (%) |
|-----------------|-----------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
|                 | Na <sub>2</sub> O     | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO   | TiO <sub>2</sub> | MnO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Zr    | Ba    | Ce    | Cl    | Pb    |         |
| <b>MIB-A</b>    | 0.056                 | 0.261 | 35.805                         | 47.341           | 0.111                         | 0.168           | 0.892            | 0.131 | 0.504            | 0.004 | 2.105                          | 0.023 | 0.010 | 0.013 | 0.005 | 0.015 | 12.510  |
| <b>MIB-A300</b> | 0.059                 | 0.266 | 35.214                         | 47.516           | 0.095                         | 0.043           | 0.935            | 0.048 | 0.504            | -     | 2.125                          | 0.022 | 0.014 | 0.016 | 0.011 | 0.017 | 13.050  |
| <b>MIB-A500</b> | 0.070                 | 0.291 | 40.392                         | 52.095           | 0.120                         | 0.060           | 1.009            | 0.080 | 0.552            | 0.010 | 2.391                          | 0.024 | 0.009 | 0.017 | -     | 0.019 | 2.810   |
| <b>MIB-A750</b> | 0.068                 | 0.306 | 41.075                         | 53.211           | 0.136                         | 0.036           | 0.958            | 0.061 | 0.562            | 0.011 | 2.386                          | 0.025 | 0.010 | 0.022 | -     | 0.021 | 0.940   |

|          | Elementos Menores e Traço (ppm) |      |      |      |     |      |      |      |      |     |      |     |      |      |      |      |     |     |      |      |      |      |      |     |     |      |      |     |
|----------|---------------------------------|------|------|------|-----|------|------|------|------|-----|------|-----|------|------|------|------|-----|-----|------|------|------|------|------|-----|-----|------|------|-----|
|          | Sc                              | V    | Cr   | Mn   | Co  | Ni   | Cu   | Zn   | Ga   | Ge  | As   | Br  | Rb   | Sr   | Y    | Nb   | Mo  | Cd  | Sn   | Cs   | La   | Nd   | Sm   | Hf  | Ta  | W    | Th   | U   |
| MIB-A    | 6.2                             | 29.3 | 25.0 | 52.3 | ND  | 12.7 | 6.0  | 37.3 | 38.8 | ND  | 12.9 | 4.8 | 73.0 | 69.8 | 23.1 | 26.1 | 1.6 | ND  | 25.6 | 10.0 | 52.2 | 42.4 | ND   | 4.4 | 4.6 | 19.7 | -    | 8.4 |
| MIB-A300 | 6.0                             | 28.6 | 26.3 | 50.3 | ND  | 11.9 | 7.1  | 36.7 | 38.2 | 1.2 | 12.3 | 4.0 | 72.3 | 68.4 | 22.3 | 26.3 | 1.7 | ND  | 25.5 | 10.6 | 53.3 | 42.2 | 9.2  | 4.3 | ND  | 18.3 | 32.4 | 8.1 |
| MIB-A500 | 7.0                             | 34.5 | 32.0 | -    | 5.6 | 14.3 | 11.7 | 42.5 | 44.2 | ND  | 13.9 | ND  | 81.9 | 78.3 | 25.3 | 29.7 | 1.8 | ND  | 29.3 | 9.3  | 58.6 | 50.0 | ND   | 4.2 | ND  | 20.9 | 35.4 | 9.1 |
| MIB-A750 | 7.9                             | 34.4 | 29.8 | -    | ND  | 14.0 | 8.3  | 43.6 | 44.8 | 1.3 | 14.2 | ND  | 84.1 | 80.8 | 27.1 | 30.3 | 2.0 | 4.3 | 27.8 | 11.9 | 60.8 | 51.0 | 10.1 | 4.7 | ND  | 22.7 | 36.8 | 9.1 |

5.2. MIB-C

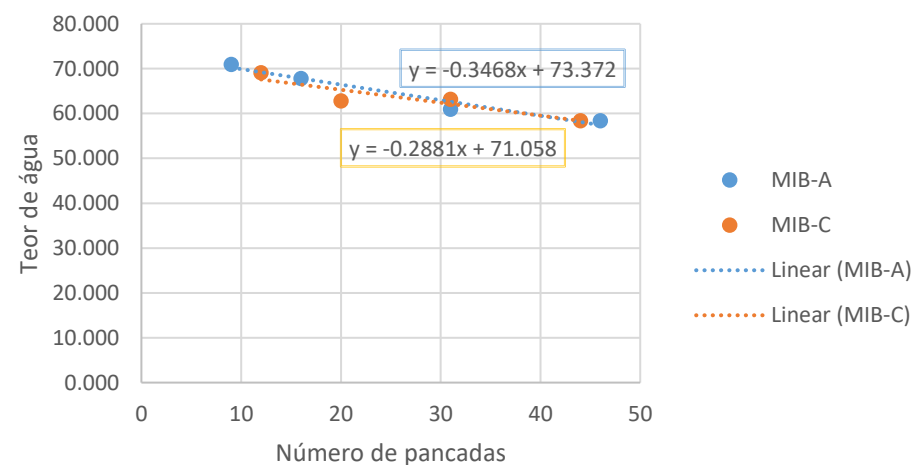
|                 | Elementos Maiores |       |                                |                  |                               |                 |                  |       |                  |       |                                |       |       |       |       |       | LOI (%) |
|-----------------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
|                 | Na <sub>2</sub> O | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO   | TiO <sub>2</sub> | MnO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Zr    | Ba    | Ce    | Cl    | Pb    |         |
| <b>MIB-C</b>    | 0.063             | 0.243 | 36.113                         | 44.915           | 0.110                         | 0.057           | 0.897            | 0.028 | 0.473            | 0.008 | 3.423                          | 0.024 | -     | -     | 0.010 | 0.013 | 13.540  |
| <b>MIB-C300</b> | 0.058             | 0.260 | 36.709                         | 45.898           | 0.107                         | 0.063           | 0.961            | 0.027 | 0.488            | -     | 3.450                          | 0.024 | 0.012 | 0.017 | ND    | 0.016 | 11.850  |
| <b>MIB-C500</b> | 0.068             | 0.283 | 40.998                         | 50.021           | 0.130                         | 0.080           | 0.974            | 0.032 | 0.538            | 0.006 | 3.839                          | 0.026 | 0.011 | 0.021 | -     | 0.020 | 2.880   |
| <b>MIB-C750</b> | 0.062             | 0.284 | 42.147                         | 50.425           | 0.146                         | 0.069           | 1.027            | 0.049 | 0.565            | 0.010 | 4.021                          | 0.027 | 0.010 | 0.023 | -     | 0.022 | 1.010   |

| Elementos Menores e Traço (ppm) |     |      |      |      |      |      |      |      |      |     |      |      |      |      |      |     |      |      |      |      |      |      |      |      |     |     |     |      |     |
|---------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|------|-----|
|                                 | Sc  | V    | Cr   | Mn   | Ni   | Cu   | Zn   | Ga   | As   | Se  | Br   | Rb   | Sr   | Y    | Nb   | Mo  | Sn   | I    | Cs   | Ba   | La   | Ce   | Nd   | Sm   | Hf  | Ta  | W   | Th   | U   |
| MIB-C                           | 4.7 | 43.2 | 36.6 | 39.2 | 15.1 | 6.2  | 27.0 | 34.9 | 24.7 | 0.9 | 17.2 | 59.1 | 58.2 | 19.4 | 22.6 | 2.5 | 21.9 | 11.9 | 10.1 | 92.0 | 51.0 | 98.1 | 48.9 | 6.7  | ND  | ND  | 6.2 | -    | 6.7 |
| MIB-C300                        | 4.8 | 42.3 | 37.3 | 39.3 | 15.3 | 7.8  | 27.3 | 35.7 | 25.6 | 1.1 | 17.7 | 61.5 | 59.2 | 19.9 | 23.8 | 3.0 | 24.0 | 10.7 | 7.9  | -    | 51.9 | -    | 54.7 | 8.8  | 5.8 | ND  | 6.9 | 37.1 | 7.3 |
| MIB-C500                        | 7.4 | 49.6 | 42.8 | -    | 16.7 | 12.5 | 31.2 | 40.8 | 31.4 | 1.1 | 3.3  | 69.0 | 67.5 | 21.0 | 26.6 | 3.2 | 23.4 | ND   | 8.2  | -    | 60.0 | -    | 58.3 | 11.2 | 4.7 | ND  | 7.2 | 41.2 | 8.1 |
| MIB-C750                        | 7.6 | 50.8 | 42.8 | -    | 18.5 | 8.2  | 33.3 | 42.0 | 30.4 | ND  | 0.8  | 70.2 | 69.5 | 21.8 | 27.2 | 3.0 | 24.5 | ND   | 9.2  | -    | 61.2 | -    | 59.4 | 12.4 | 6.0 | 4.0 | 8.3 | 44.2 | 8.0 |

## 6. Limites de Consistência

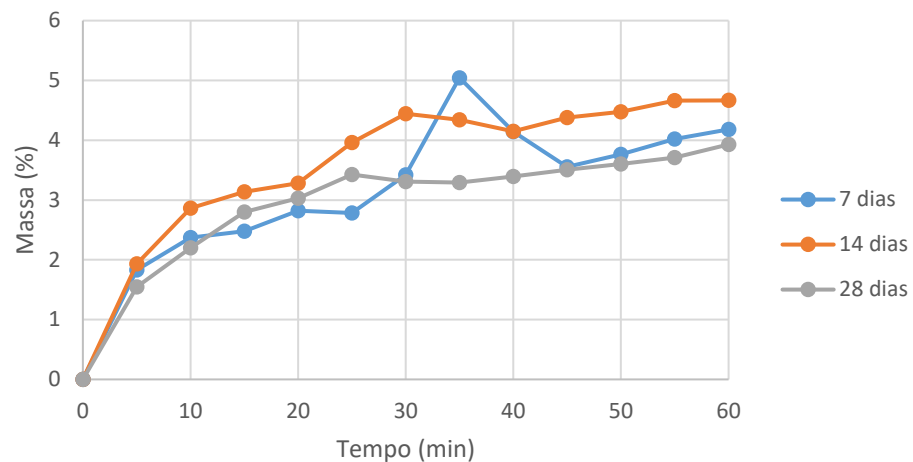
| MIB-A    |             |                         |               |                      |                    |                 |            |             |                         |                |               |                      |                    |                 |
|----------|-------------|-------------------------|---------------|----------------------|--------------------|-----------------|------------|-------------|-------------------------|----------------|---------------|----------------------|--------------------|-----------------|
| Rolinhos |             |                         |               |                      |                    |                 | Casagrande |             |                         |                |               |                      |                    |                 |
| Ref.     | V.R.<br>(g) | V.R. +<br>Am. H.<br>(g) | Am.<br>H. (g) | V.R.+Am.<br>Seca (g) | Am.<br>Seca<br>(g) | Teor de<br>Água | Ref.       | V.R.<br>(g) | V.R. +<br>Am. H.<br>(g) | Nº<br>Pancadas | Am.<br>H. (g) | V.R.+Am.<br>Seca (g) | Am.<br>Seca<br>(g) | Teor de<br>Água |
| 1        | 9.305       | 11.308                  | 2.003         | 10.664               | 1.359              | 47.374          | 1          | 3.440       | 5.825                   | 16             | 2.385         | 4.861                | 1.421              | 67.816          |
| 2        | 9.545       | 11.848                  | 2.303         | 11.119               | 1.574              | 46.306          | 2          | 3.440       | 6.193                   | 31             | 2.753         | 5.151                | 1.711              | 60.953          |
| 3        | 9.521       | 11.566                  | 2.045         | 10.951               | 1.430              | 42.981          | 3          | 3.542       | 6.306                   | 46             | 2.764         | 5.287                | 1.745              | 58.414          |
| 4        | 9.531       | 11.530                  | 2.000         | 10.918               | 1.387              | 44.143          | 4          | 3.436       | 6.240                   | 9              | 2.805         | 5.077                | 1.641              | 70.933          |
| MIB-C    |             |                         |               |                      |                    |                 |            |             |                         |                |               |                      |                    |                 |
| Rolinhos |             |                         |               |                      |                    |                 | Casagrande |             |                         |                |               |                      |                    |                 |
| Ref.     | V.R.<br>(g) | V.R. +<br>Am. H.<br>(g) | Am.<br>H. (g) | V.R.+Am.<br>Seca (g) | Am.<br>Seca<br>(g) | Teor de<br>Água | Ref.       | V.R.<br>(g) | V.R. +<br>Am. H.<br>(g) | Nº<br>Pancadas | Am.<br>H. (g) | V.R.+Am.<br>Seca (g) | Am.<br>Seca<br>(g) | Teor de<br>Água |
| 1        | 9.530       | 11.728                  | 2.199         | 11.057               | 1.527              | 43.963          | 1          | 3.441       | 6.014                   | 44             | 2.573         | 5.065                | 1.624              | 58.402          |
| 2        | 9.705       | 11.999                  | 2.295         | 11.365               | 1.660              | 38.215          | 2          | 3.439       | 7.172                   | 20             | 3.733         | 5.732                | 2.293              | 62.792          |
| 3        | 9.740       | 11.758                  | 2.018         | 11.129               | 1.389              | 45.235          | 3          | 3.440       | 6.565                   | 31             | 3.125         | 5.356                | 1.915              | 63.142          |
| 4        | 9.295       | 11.294                  | 1.999         | 10.680               | 1.385              | 44.335          | 4          | 3.359       | 7.562                   | 12             | 4.203         | 5.845                | 2.486              | 69.064          |

O limite de liquidez, é calculado através da projeção da reta linear, formada a partir dos valores do ensaio de Casagrande, sendo assim possível calcular o teor de água da amostra quando o número de pancadas é 25.

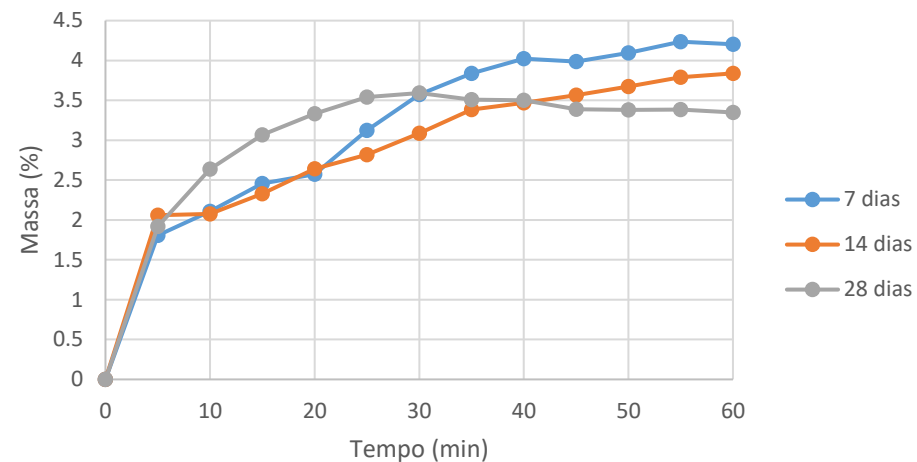


## 7. Absorção de água

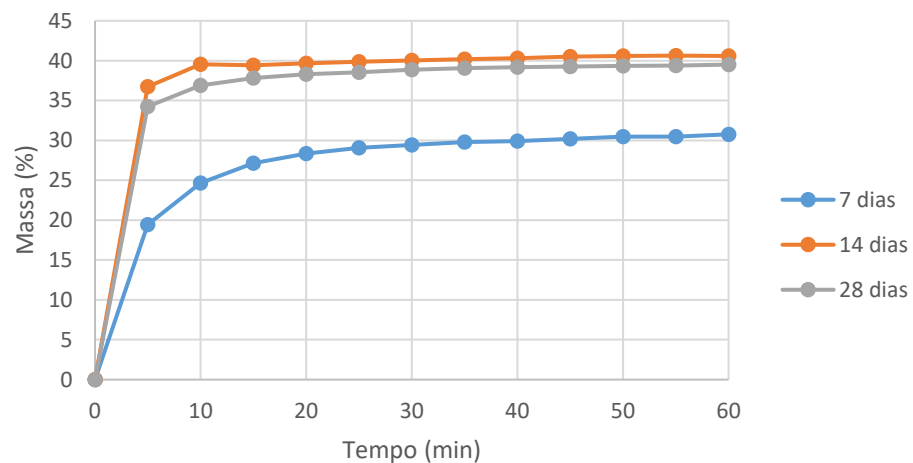
GeoMIB-A



GeoMIB-A300



GeoMIB-A500



GeoMIB-A750

